



LUONTO JA  
LUONNONVARAT

Markku Liponkoski

# Fluori ja sen poistaminen talousvedestä





Markku Liponkoski

Fluori  
ja sen poistaminen  
talousvedestä

HELSINKI 1999



ISBN 952-11-0511-9  
ISSN 1238-7312

Kansikuva: Matti Valve  
Graafiset piirrokset: Markku Liponkoski  
Sivutaitto: DTPage Oy  
Paino: Oy Edita Ab  
Helsinki 1999

# Alkusanat

WHO:n suositukseen perustuvan EU:n uuden talousvesidirektiivin (98/83/EY) mukaan talousveden suurin sallittu fluoridipitoisuus on 1,5 mg/l. Suomen olosuhteissa optimaalinen talousveden fluoridipitoisuutena on noin 0,8 ... 1,2 mg/l (SLV FS 1993:35).

Liiallinen fluoridin nauttiminen erityisesti varhaislapsuudessa voi johtaa hammaskiilteen epämuodostumiin, jopa sen rakenteen haurastumiseen. Pitkäaikainen suuri fluoridin yliannostus voi johtaa myös muun luuston epämuodostumiin. Hyvin niukka fluoridin saanti johtaa hammaskarieksen lisääntymiseen ja muun luuston haurastumiseen.

Talousveden liiallisen fluoridin poistoon on kehitetty useita menetelmiä sekä talouskohtaiseen että vesilaitoskohtaiseen käyttöön. Vesilaitoksissa teknistaloudellisesti käyttökelpoisimmat menetelmät ovat käänteisosmoosi, adsorptio ja saostusmenetelmät. Teknisenä prosessina käänteisosmoosi on yksinkertaisin näistä menetelmistä. Käyttökelpoisen talousveden teknistaloudellinen saanto on muita menetelmiä heikompi, noin 60 ... 80 % raakavedestä. Toisena sen haittapuolista on suurehko energian kulutus. Adsorptio (mekanismi ioninvaihto) aktivoidun alumiinioksidin avulla on prosessina monimutkaisempi, jaksottainen menetelmä. Talousveden saanto voi parhaimmillaan olla jopa 95 % raakavedestä. Haittapuolena on menetelmän jaksollisuus ja siten tarve vähintään kahden käsittely-yksikön käyttöön. Menetelmä vaatii aktivoidun alumiinioksidin regeneroinnin huolellista toteuttamista hyvän tuloksen saavuttamiseksi. Haittapuolena on käänteisosmoosia vaativampi jätteen käsittely. Saostusmenetelmät tarvitsevat käänteisosmoosia ja adsorptiota huomattavasti suurempien kemikaalimäärien käyttöä. Niissä tapauksissa, joissa muista syistä johtuen tarvitaan alumiinisulfaattia tai polyaluminiumkloridia, voidaan näitten kemikaalien annostusten lisäämisellä saavuttaa vaatimukset täyttävä talousvesi myös fluoridin suhteen. Menetelmän haittapuolena on suurien jätemäärien käsittely.



# Sisällys

<b>Alkusanat .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Fluori .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Fluoridin vaikutus ihmisiin .....</b>	<b>8</b>
<b>3 Fluoridin esiintyminen Suomen juomavesissä .....</b>	<b>10</b>
<b>4 Fluoridin poisto talousvedestä .....</b>	<b>11</b>
4.1 Adsorptio .....	11
4.1.1 Aktivoitu alumiinioksidi .....	11
4.1.2 Alumiinioksidin pintareaktioista .....	12
4.1.2.1 Fluoridinpoiston reaktiomekanismeista .....	13
4.1.3 Fluoridin adsorptioherkkyys .....	15
4.1.4 Alumiinioksidin aktivointi ja regenerointi .....	17
4.1.5 Kilpailevat aineet .....	19
4.1.5.1 Hydroksyyli-ioni .....	19
4.1.5.2 Alkaliniteetti .....	21
4.1.5.3 Sulfaatti .....	22
4.1.5.4 Kloridi .....	23
4.1.6 Adsorptioisotermit .....	23
4.1.7 Adsorption tekninen toteutus .....	25
4.1.7.1 Alumiinioksidien koostumus ja kaupalliset valmisteet .....	25
4.1.7.2 Aluminan käyttöönotto .....	25
4.1.7.3 Adsorptioprosessin soveltaminen .....	26
Adsorptio vaihe .....	26
Esihuuhtelu .....	27
Regenerointi .....	27
Välihuuhtelu .....	27
Neutralointi .....	27
4.2 Käänteisosmoosi .....	28
4.2.1 Osmoosi fysikaaliskemiallisena ilmiönä .....	28
4.2.2 Käänteisosmoosi fysikaaliskemiallisena ilmiönä .....	29
4.2.3 Käänteisosmoosin tekniikka .....	31
4.2.3.1 Peruskäsitteitä .....	31
4.2.3.2 Kalvoista .....	32
4.2.3.3 Käänteisosmoosilaitteiston valinta .....	33
4.2.3.4 Syöttöveden esikäsittely .....	34
4.2.3.5 Tuotetun veden jälkikäsittely .....	35
4.2.3.6 Laitoksen huolto .....	35
4.2.4 Muita kalvotekniikoita .....	35
4.2.4.1 Ultrasuodatus .....	36
4.2.4.2 Nanosuodatus .....	36
4.3 Muista menetelmistä .....	36
4.3.1 Saostus .....	36

<b>5</b>	<b><i>Suomessa toimivat fluoridinpoistoyksiköt</i></b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b><i>Kustannuksista</i></b>	<b>39</b>
6.1	Käänteisosmoosilaitoksen kustannukset	39
6.2	Adsorptiolaitos	40
6.3	Kemikaalikustannuksista	40
<b>7</b>	<b><i>Fluoridijätteen käsittely</i></b>	<b>41</b>
	<b><i>Kirjallisuus</i></b>	<b>42</b>
Liite 1. Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen aineisto		
	Suomen fluoriongelmaisista vedenottamoista	44



# Fluori



Alkuaineet fluori, kloori, bromi, jodi ja astatiini muodostavat alkuaineitten halogeeniryhmän, jota sanotaan myös suolanmuodostajaryhmäksi. Fluori on yhdeksäs jäsen alkuaineitten jaksollisessa järjestelmässä. Se esiintyy luonnossa ainoastaan yksiarvoisina (hapetusaste on -1) yhdisteinä ja liuoksissa siis vain fluoridionina. Sen taipumus yhdisteitten muodostamiseen on erittäin suuri. Fluorivetyhappo, HF, on vedyn pysyvin yhdiste, jopa pysyvämpi kuin vesi. Fluoria laskeaan olevan maankuoressa 0,028 painoprosenttia ja se on 18. yleisin alkuaine. Nämä 18 yleisintä alkuainetta muodostavat maan kuoren painosta 99,82 painoprosenttia. Mainittakoon, että kahdeksan yleisintä alkuainetta muodostavat maan kuoresta lähes 98 painoprosenttia.

Fluorin tärkeimmät luonnossa esiintyvät yhdisteet ovat fluorisälpä,  $\text{CaF}_2$ , kryoliitti,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , ja apatiitti,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaFCl}$ . Fluorisälpä on vaikealiukoinen ja siksi tärkeä yhdiste, kun ajatellaan fluoridin poistoa talousvedestä.

## Fluoridin vaikutus ihmisiin

Fluoridin vaikutus ihmisen terveydelle on monien muitten hivenaineitten tapaan kahdenlainen. Pieninä pitoisuuksina fluoridin esiintyminen juomavedessä on luuston terveydelle edullista ja erittäin toivottavaa. Kun juomaveden fluoridipitoisuus on noin 0,8 ... 1,2 mg/l, se ehkäisee tehokkaasti hammaskariuksen syntymistä erityisesti lapsilla. Liian vähäinen fluoridin imeytyminen elimistöön voi aiheuttaa luukatoa ja liiallinen muita luuston sairaustiloja.

Se juomaveden fluoridipitoisuus, joka vaikuttaa haitallisesti ihmisten terveyteen, vaihtelee eri puolilla maailmaa. Henkilön ikä, ruokavalio, ravitsemustila, taloudellinen hyvinvointi yhdessä yksilöllisten eroavuuksien kanssa vaikuttavat fluoridin imeytymiseen ihmisen kudoksiin. Ilmastolla ja juomaveden yleisellä laadulla on oma merkityksensä veden fluoridin imeytymiseen kudoksiin. Ruokailutottumusten ja mahdollisesti myös muitten tekijöitten vaikutusta kuvaa se, että Japanissa on todettu jo fluoridipitoisuuden 0,8 mg/l aiottavan hammasfluoroosia, kun USA:ssa vastaavia ongelmia esiintyy fluoridipitoisuuden ollessa 3–4 mg/l. (Hendrickson ja Vik, 1984)

Fluoridi imeytyy elimistöön helpommin ioniyhdisteinä kuin kompleksiyhdisteinä. Sellaiset metallit, jotka muodostavat kompleksiyhdisteitä fluoridin kanssa, voivat vähentää fluoridipitoisen veden nauttimisen haittoja. Esimerkiksi kolmiarvoinen alumiini sekä kaksiarvoiset kalsium ja magnesium voivat muodostaa fluorilta suojaavia komplekseja. Toinen asia on taas näitten metallien muu vaikutus veden laatuun. Joissakin tapauksissa kalsiumpitoisten fluorikompleksien on todettu yleensä imeytyvän erittäin hyvin elimistöön, jos vedessä on sitraatteja ja eräitä muita samantapaisia aineita. Esimerkiksi sitruunan käyttö ruoan valmistuksessa voi edistää fluoridin imeytymistä ihmisen elimistöön.

Liiallisen fluoridin saannin ensimmäisiä oireita ovat hammasfluoroosin eri asteet. Hammasfluoroosi muuttaa hammaskiilteen rakennetta ja sen ulkoasua. Pieni fluoridin liikasaanti aiheuttaa hammaskiilteeseen lievää rosoisuutta. Hie-man suurempi pitoisuus muuttaa hammaskiilteen väritystä; siihen muodostuu harmaita tai ruskehtavia laikkuja. Kun juomaveden fluoridipitoisuus on suuri, saattaa hammaskiille muuttua hauraaksi ja helposti lohkeilevaksi. Nämä hammaskiilteen muutokset muodostuvat lapsuusiässä, jolloin pysyvät hampaat kehittyvät. On siis erityisen tärkeätä huolehtia siitä, että lapset saavat myös fluoridin suhteen kunnollista talousvettä jo vuoden ikäisestä aina murrosikään saakka. Ruotsin elintarvikevirasto ohjeitten mukaan sellaista vettä, jonka fluoridipitoisuus on yli 1,3 mg/l, "ei tulisi suuremmissa määrin" antaa alle puolitoistavuotiaille lapsille (SLV FS 1993:35).

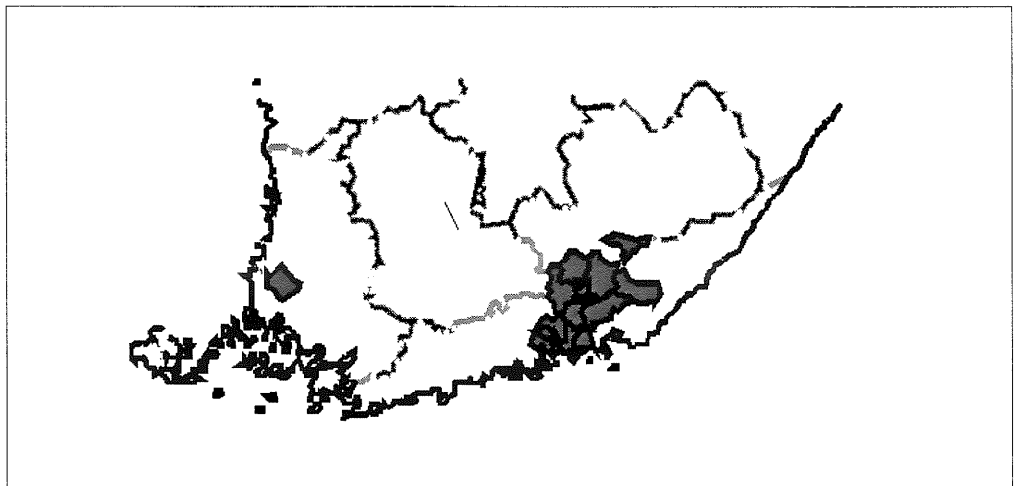
Amerikkalaisessa kirjallisuudessa (EPA) on pohdittu, onko hampaitten lievä värin muutos niin vakava ongelma, että juomaveden fluoridipitoisuuden suurinta sallittua pitoisuutta (4 mg/l) tulisi alentaa. Keskustelu on ollut paljolti pohdimista siitä, onko hampaitten värimuutos terveydellinen ongelma vai ainoastaan pieni kosmeettinen haitta. Joissakin tapauksissa ja ammasteissa kosmeettinen virhe saattaa olla todellinen ongelma. USA:ssa juomaveden fluoridipitoisuuden suurin sallittu pitoisuus on eurooppalaista standardia suurempi (Pontius, 1995).

Fluoridi voi aiheuttaa hammasfluoroosin ohella myös muunlaisia luuston muutoksia, joista käytetään nimitystä luustofluoroosi. Vaikutus voi vaihdella normaalia suuremmasta luitten painosta invalidisoivaan luuston fluoroosiin. Ensimmäiset pitkäaikaisen liiallisen fluoridin saannin oireet voivat olla nuorten aikuisten nivelkivut käsissä ja jaloissa. Ihmisen ikääntymisen myötä nivelten liikkuvuus heikkenee ja selkäranka jäykistyy. Pitkäaikaisen liiallisen fluorin saannin muita vaikutuksia voivat olla ongelmat munuaisten toiminnassa ja luiden kalkkitasapainoa säättävän rauhasen (parathyroid) toiminnan lisääntyminen. Luuston fluoroosi riippuu niinikään väestön ravitsemuksesta ja hygieenestä hyvinvoinnista. Huonoissa ravitsemuksellisissa ja terveydellisissä olosuhteissa Intiassa on todettu luuston fluoroosia, kun juomavedessä on fluoridia 3–4 mg/l, mutta muutoin vastaavissa olosuhteissa hygienian ja ravitsemuksen ollessa hyvällä tolalla, juomaveden fluoridipitoisuuden 8 mg/l ei ole todettu aiheuttavan näitä ongelmia (Hendrickson ja Vik, 1984).

## Fluoridin esiintyminen Suomen juomavesissä

Suomessa fluoridia liukenee pohjavesiin lähinnä Kaakkois- ja Lounais-Suomen rapakivigraniittialueilla. Korkka-Niemen et al. (1993) mukaan myös eräissä Keski-Suomen ja Länsi-Suomen osissa on tavattu pienehköjä alueita, joitten kaivo-vesissä on suuria fluoridipitoisuuksia.

Erityisen hankalia alueita ovat sellaiset Kaakkois-Suomen pohjavesialueet ja tekopohjavesilaitokset, joitten tuottama vesimäärä on suuri. Toisaalta niissä fluoridipitoisuus on vain hieman suurempi kuin suurin sallittu juomaveden fluoridipitoisuus, 1,5 mg/l. Esimerkiksi Utin Kuivalan tekopohjavesilaitos tuottaa 18 500 m<sup>3</sup>/d talousvettä, jonka fluoridipitoisuus on suuruusluokkaa 1,6 mg/l. Lounais-Suomessa Laitilan kaupungin alueella on pohjavesialueita, joissa fluoridipitoisuus on hieman yli 3 mg/l. Oheisessa kartassa (kuva 1) on esitetty ne alueet, joitten pohjavesilaitosten tuottaman talousveden fluoridipitoisuus ylittää EU-direktiivin salliman pitoisuuden (1,5 mg/l).



Kuva 1. Ne Suomen kunnat, joissa sijaitsevilla vedenottamoilla on fluoridia yli sallitun pitoisuuden (Tossavainen 1996).

Muutamilla vedenottamoilla on havaittu fluoridipitoisuuden vaihtelevan eri vuodenaikojen mukaan. Näissä paikoissa on mahdollista, että talousvesi täyttää laatuvaatimukset osan vuodesta.

# Fluoridin poisto talousvedestä

Vesilaitoskäyttöön on kehitetty lähinnä kaksi varteenotettavaa liiallisen fluoridin poiston menetelmää: adsorptio ja käänteisosmoosi. Yhdysvalloissa on 1950-luvulta lähtien käytetty useissa paikoissa adsorptioon perustuvia fluoridinpoistomenetelmiä. Parin viimeksi kuluneen vuosikymmenen aikana myös puoliläpäiseviin kalvoihin perustuvat menetelmät ovat kehittyneet aiempaa varmatoimisimmiksi.

## 4.1 Adsorptio

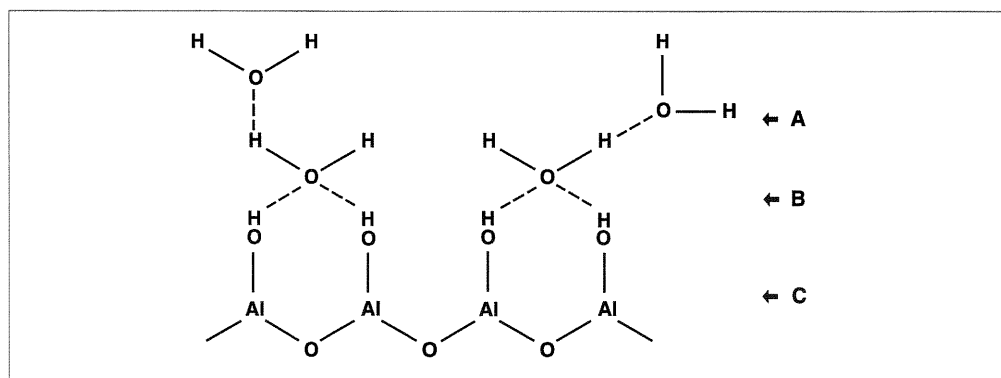
Adsorptiosta tunnetaan kaksi päätyyppiä: fysikaalinen ja kemiallinen adsorptio. Fysikaalisessa adsorptiossa kaasu tai neste liittyy kiinteän aineen pintaan koheesion avulla. Kemiallisessa adsorptiossa adsorbenttien ja adsorboituneen aineen välille muodostuu koheesion lisäksi kemiallisia sidoksia. Kemiallinen adsorptio voi tapahtua usealla eri mekanismilla adsorbenttien ja adsorboituvien aineitten kemiallisesta luonteesta riippuen. Kemisorptiossa sidos voi olla hyvin luja: esimerkiksi aktiivihiiileen adsorboituneesta hapesta voidaan vain osa poistaa hapena ja osa vain hiilen oksideina. Tommilan mukaan (1965) lämpötilan noustessa fysikaalinen adsorptio voi muuttua kemialliseksi. Talousveden käsittelyssä adsorptio voi Flemingin (1986) mukaan tapahtua kolmella mekanismilla: ligandien (elektronin luovuttaja) vaihdolla, elektrostaattisen jännitteen avulla ja ioninvaihtomekanismilla.

Vedenpuhdistustekniikassa fluoridin poistossa ioninvaihtotekniikka perustuu epäorgaanisten alumiinioksidoista valmistettujen huokoisten aineitten tai orgaanisten lievästi emäksisten anioninvaihtohartsien käyttöön.

Ioninvaihtohartseiksi sanotaan sellaista polymeroitua ainetta, jonka molekyylirakenne muodostaa kolmiulotteisen hilan, jossa on sähköisesti varautuneita epäjatkuvuuskohtia. Näissä hilan epäjatkuvuuskohdissa olevat sähköisesti varautuneet pisteet voivat muodostaa ionisidosta muistuttavan kovalenttisen sidoksen. Tällaisten kohtien muodostajina voivat toimia happoryhmät tai emäsrühmät, esimerkiksi  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  ja  $=\text{NH}^+$ . Pontiuksen (1990) mukaan alumiinioksidin kyky adsorboida fluoridia on huomattavasti parempi kuin ioninvaihtohartsin.

### 4.1.1 Aktivoitu alumiinioksidi

Alumiinioksidista voidaan valmistaa hyvin erilaisia adsorbentteja, joitten sorptio-ominaisuudet vaihtelevat erittäin paljon riippuen kunkin valmisteen synteesimenetelmästä ja morfologiasta. Näitä valmisteita käytetään laajalti adsorbentteina kemian teollisuudessa petrokemiasta lääketeollisuuteen. Alumiinioksidien ja hydroksidien käyttö molekyyliseulana vesiliuoksissa muodostaa aivan oman luvunsa. Alumiinin oksidien ja hydroksidien faasikemia on hyvin mutkikas, koska niillä on viisi termodynaamisesti stabiilia faasia ja niitten lisäksi runsaasti metastabiileja siirtymätiloja.



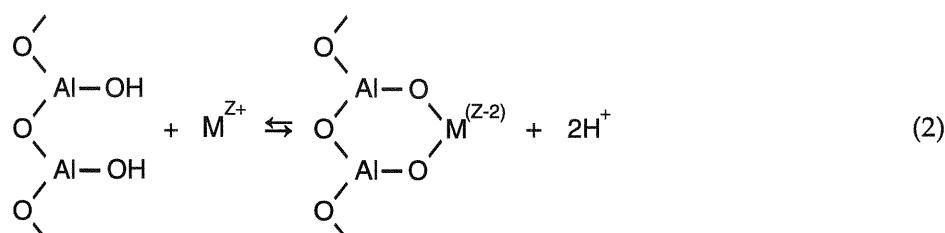
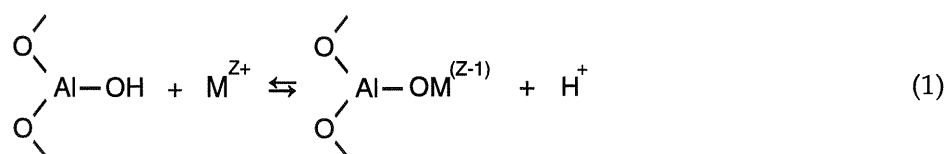
Kuva 2. Vedessä olevan alumiinioksidin pintarakenne; A) toinen fysikaalisesti adsorboitunut vesimolekyylikerros, B) ensimmäinen fysikaalisesti adsorboitunut vesimolekyylikerros ja C) kemisorptiokerros (Fleming 1986).

Kun fluoridin poistoon hyvin suunniteltu ja valmistettu alumiinioksidi joutuu ensimmäisen kerran kosketuksiin veden kanssa, tapahtuu palautumaton kemisorptio, jossa alumiinioksidin pinnalla kiinnittyy hydroksyyli-ioneja. Tähän kemisorptiokerrokseen liittyy vielä kaksi vesimolekyylien kerrosta happisiltojen välityksellä muodostaen näennäisen kemisorptiokerroksen. Fleming (1986) kuvaa alumiinioksidin pintakerroksia oheista kuvaa käyttäen (kuva 2).

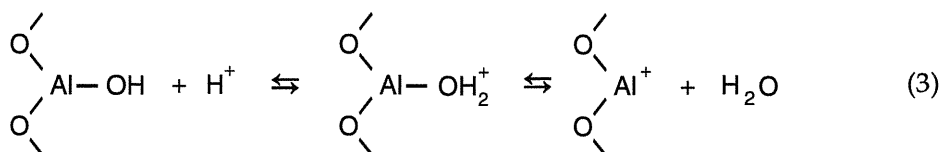
#### 4.1.2 Alumiinioksidin pintareaktioista

Aktivoitujen alumiinioksidien pinnan rakenne on hyvin monimutkainen riippuen kunkin tuotteen valmistustavasta. Niiden pinta voi olla hyvin emäksinen tai hapan tai osittain emäksinen osittain hapan. Vedessä tapahtuva adsorptio ja desorptio voi kuitenkin tapahtua jo aiemmin mainittujen kolmen reaktiomekanismin avulla.

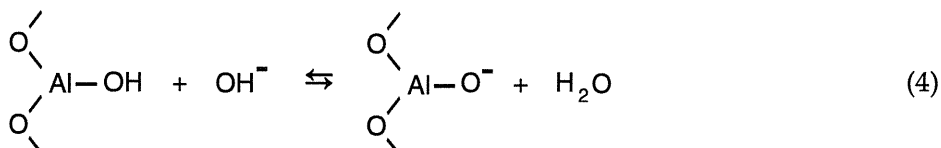
Alumiinioksidin pinnalla adsorboituva aine voi muodostaa alumiinin kanssa kovalenttisen sidoksen, jolloin mekanismi on kemisorptio. Hydroksyloitunut alumiinioksidin pinta voi reagoida polymeerisena oksihappona tai emäksenä. Fleming (1986) mukaan sen pinta voi muuttua ligandien vaihdon välityksellä:



Aktivoidun alumiinioksidin pinta voi protonisoitua. Happamassa ympäristössä muodostuu positiivisesti varautunut pinta:

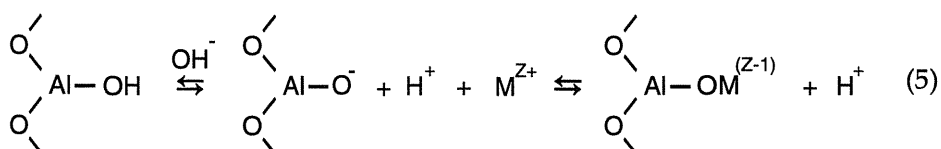


Emäksisissä olosuhteissa pinta voi deprotonisoitua, jolloin muodostuu negatiivisesti latautunut pinta:

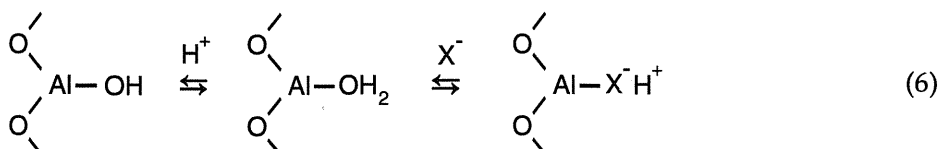


Alumiinioksidin pinnan taipumus näihin reaktioihin on niin suuri, että tämän mekanismin mukaiset reaktiot tapahtuvat aina muitten reaktiomekanismin sivureaktioina.

Ioninvaihto tapahtuu protonien ja hydroksyylien välityksellä. Emäksisissä olosuhteissa ioninvaihto tapahtuu kationien kanssa:



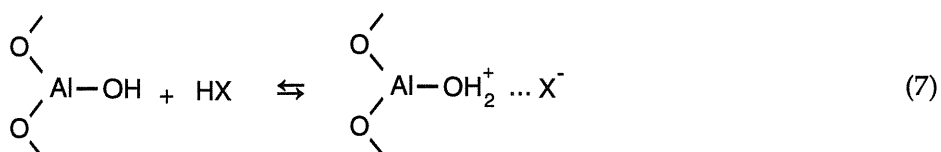
Happamissa olosuhteissa on kyseessä anionien vaihto:

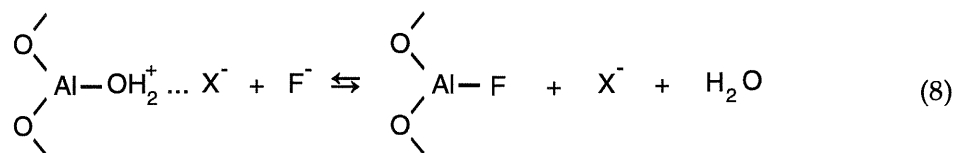


#### 4.1.2.1 Fluoridinpoiston reaktiomekanismeista

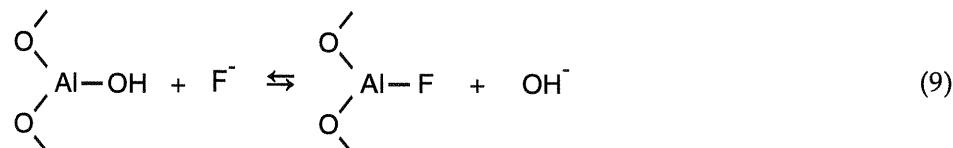
Metallioksidien pintakemia vesiliuoksissa riippuu liuoksen happamuudesta, kuten Choi ja Chen (1979) toteavat. Anionien adsorptio tapahtuu pintakerroksen akvoryhmän ( $=\text{Al}-\text{OH}_2^+$ ) ja hydroksiryhmän ( $=\text{Al}-\text{OH}$ ) välityksellä.

Fluoridi adsorboituu positiivisesti varautuneeseen metallioksidipintaan. Tätä ligandien vaihtomekanismia on esitetty fluoridinpoistomekanismiksi, kun väliaineena käytetään alumiinioksidia, tai jotain muuta adsorbenttia. Tämän mekanismin mukaan fluoridin poisto tapahtuisi seuraavasti:

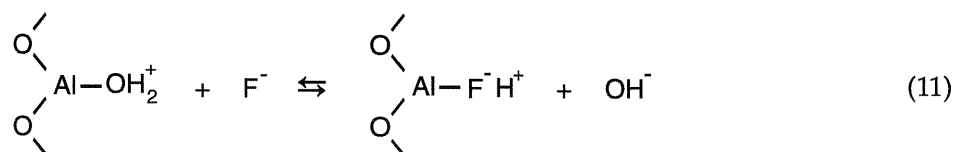
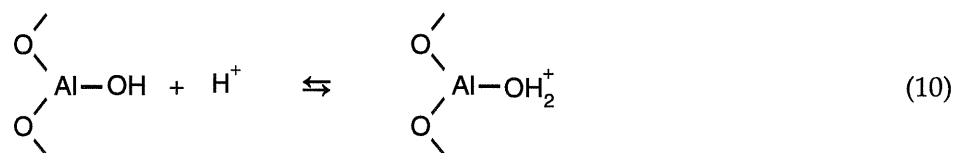




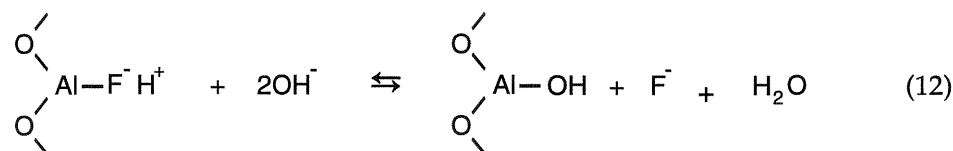
Choi ja Chen (1979) mukaan eräät merkit viittaavat kuitenkin fluoridin poiston tapahtuvan ioninvaihtomekanismin mukaisesti vaikka adsorbentin pinta olisi sähköisiltä ominaisuuksiltaan neutraali:



Sopivasti valitun alumiinioksidin pinnalla hydroksyloituneessa kerroksessa tapahtuvat fluoridin adsorboituessa happamissa olosuhteissa seuraavat ioninvaihtoreaktiot:

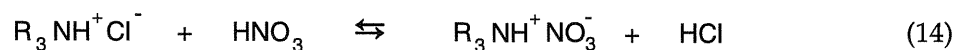
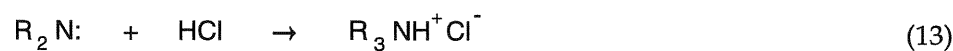


Alumiinioksidin regenerointi taas tapahtuu fluoridin desorptioreaktion avulla emäksisissä olosuhteissa:



Ioninvaihtoprosessissa fluoridin poisto tapahtuu protonien ja hydroksyylien välityksellä. Singh ja Clifford (1981) sekä Fleming (1986) artikkeleitten mukaan 1980-luvun alussa alettiin tutkia alumiinioksidiin perustuvaa fluoridinpoistomenetelmää systemaattisemmin ioninvaihtoprosessina.

Reaktiosarja (10) - (12) on analoginen ioninvaihtomekanismin kanssa, jossa ioninvaihto tapahtuu heikkojen emäksisten ioninvaihtohartsien avulla. Näitä hartseja voidaan käyttää vain happamissa olosuhteissa. Reaktioyhtälöin ilmaistuna mekanismi on seuraava:



Regenerointi onnistuu helposti heikkojen emästen avulla, esimerkiksi kalkilla, kuten Pontius (1990) toteaa.



Kun tarkastellaan reaktioyhtälöä (3), voidaan havaita, että alumiinioksidin pintahydroksidit voidaan protonisoida ja saada siten muodostamaan positiivisesti varautuneita pintoja. Samoin reaktioyhtälöä (4) tarkastelemalla havaitaan, että alumiinioksidin pinta voidaan deprotonisoida muodostamaan negatiivisesti varautuneita pintoja. Tällä ominaisuudella, että alumiinioksidin pinta voidaan saada reagoimaan happamasti tai emäksisesti olosuhteita muuttamalla, on keskeinen merkitys ioninvaihtotekniikassa. Sitä pistettä, pH:ta, jolloin pinnan reagointi muuttuu happamasta emäksiseksi, sanotaan nollalatautuneisuuspisteeksi (ZCP). Pintalatauksen suuruus ja ZCP vaihtelevat eri alumiinioksidivalmisteitten kesken. Ne voivat riippua myös alumiinioksidin kemiallisesta käsittelystä. Sopivalla esikäsittelyllä voidaan vaikuttaa alumiinioksidin pinnan aktiivisuuteen ja siten myös kyseisen valmisteen aineensiirtokapasiteettiin. Eri alumiinioksidivalmisteet toimivat eri pH-alueilla anionisina ja kationisina ioninvaihtimina. Niitten ZCP on yleensä pH-alueella 5–10, mutta käsittelemällä jotakin tiettyä alumiinioksidivalmistetta kemiallisesti, voidaan sen ZCP-arvoa muuttaa. Kun liuoksen pH on pienempi kuin käytetyn alumiinioksidivalmisteen ZCP, se toimii anionisena ioninvaihtajana. Kun pH on suurempi kuin ZCP, alumiinioksidivalmiste toimii kationisena ioninvaihtimena.

#### 4.1.3 Fluoridin adsorptioherkkyys

Eri aineilla on erilainen taipumus tarttua adsorbentin pintaan. Tätä aineen ominaisuutta sanotaan adsorptioherkkyudeksi. Yksinkertaistaen voidaan asia kuvata seuraavasti: ensin sitoutuu sarjassa ensimmäisenä oleva aine ja kun se on loppunut, sitoutuu seuraava jne. Alumiinioksidi ioninvaihdon välittäjänä on parissa suhteessa tavanomaisista ioninvaihtomassoista poikkeava. Se on epäorgaaninen yhdiste kun taas tavanomaiset ioninvaihtohartsit ovat orgaanisia aineita. Kuten edellä kävi ilmi, sen ioninvaihtomekanismi ja siten myös teknillinen toteutus ovat mutkikkaampaa kuin tavanomaisessa ioninvaihtomenetelmässä. Ioninvaihtoreaktio on hidas tapahtuma, joten tasapainotilan saavuttaminen on myös hidas. Kuitenkin fluoridin suhteen on sen adsorptiosarja hartseihin verrattuna edullinen: hartseilla fluorin paikka ioninvaihtosarjassa on kaukana kärjestä kun taas alumiinioksidiin fluoridi adsorboituu helposti.

Seuraava taulukko helpottaa vertaamaan vahvaa anioninvaihtohartsia ja alumiinioksidia niiden ioninvaihtoherkkyysien suhteen:

Taulukko 1. Hartin ja aluminan adsorptiosarjat (Pontius, 1990)

Hartsit	Alumiinioksidi
kromaatti, ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	fluoridi, ( $\text{F}^-$ )
sulfaatti, ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	kromaatti, ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )
nitraatti, ( $\text{NO}_3^-$ )	sulfaatti, ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
bromidi, ( $\text{Br}^-$ )	nitriitti, ( $\text{NO}_2^-$ )
nitriitti, ( $\text{NO}_2^-$ )	bromidi, ( $\text{Br}^-$ )
kloridi, ( $\text{Cl}^-$ )	kloridi, ( $\text{Cl}^-$ )
bikarbonaatti, ( $\text{HCO}_3^-$ )	bikarbonaatti, ( $\text{HCO}_3^-$ )
asettaatti, ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )	nitraatti, ( $\text{NO}_3^-$ )
fluoridi, ( $\text{F}^-$ )	asettaatti, ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Kromaatin affiniteetti (tarttumistaipumus) ioninvaihtohartsiin on noin 100-kertainen verrattuna kloridiin ja fluoridin affiniteetti on vain 0,07 kloridin herkkydestä.

Alumiinioksidin anioninen ioninvaihtosarja on useissa lähteissä esitetty seuraavasti. Eri aineitten ioninvaihtoherkkyksiä ei kuitenkaan ole kirjallisuudessa yleensä mainittu lukuarvoja. Lukuarvojen sijaan on käytetty mainintoja 'suurempi kuin', 'paljon suurempi kuin' tai 'samaa suuruusluokkaa'. Eräitten anionien adsorptioherkkyys alumiinioksidiin on (Fleming, 1986): hydroksyyli, ( $\text{OH}^-$ ) > fosfaatti, ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) > oksalaatti, ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) > fluoridi, ( $\text{F}^-$ ) > sulfiitti, ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) = ferrosyanidi, ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) = kromaatti, ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) > tiosulfaatti, ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) > sulfaatti, ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) > ferrisyanidi, ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) = dikromaatti, ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) > nitriitti, ( $\text{NO}_2^-$ ) = tiosyanaatti, ( $\text{CNS}^-$ ) > jodidi, ( $\text{I}^-$ ) > bromidi, ( $\text{Br}^-$ ) > kloridi, ( $\text{Cl}^-$ ) > nitraatti, ( $\text{NO}_3^-$ ) > manganaatti, ( $\text{MnO}_4^-$ ) > kloraatti, ( $\text{ClO}_4^-$ ) > asetaatti, ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) > sulfidi, ( $\text{S}^{2-}$ ). Merkinnät 'suurempi kuin' ja 'yhtä suuri kuin' kuvaavat eri aineitten keskinäistä adsorptioherkkyttä.

Eri lähteissä esitetään hieman toisenlaisia adsorptiosarjoja. Erot saattavat johtua käytetystä mittausmenetelmästä, eri valmisteiden keskinäisistä eroavuuksista ja vastaavista syistä. Muistettakoon myös, että joittenkin aineitten affiniteetti alumiinioksidiin voi olla hyvin lähellä toisiaan ja silloin mittausvirhe saattaa näkyä kyseisten aineitten erilaisena sijoittumisena adsorptiosarjaan.

Singh ja Clifford (1981) esittävät veden käsittelyn kannalta merkittäväksi sarjaksi: hydroksyyli, ( $\text{OH}^-$ ) >> fluoridi, ( $\text{F}^-$ ) >> sulfaatti, ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) >> kloridi, ( $\text{Cl}^-$ ) > bikarbonaatti, ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Rongshu et al. (1995) esittävät kehittämänsä uuden alumiinioksidipohjaisen adsorbentin. Alumiinioksidi ja hydroksidi on kiinnitetty silikaatin pinnalle. Sen mekaaninen kestävyys on hyvä, toimintaolosuhteet edulliset: korkea lämpötila ja pH-vaatimus vain lievästi hapan. Sen adsorptiosarjaksi on esitetty seuraavassa taulukossa:

Taulukko 2. Uuden alumiinioksidin adsorptiosarja suhteellisine herkkyysineen Rongshu et al. (1995)

Aine	Adsorptioherkkyys
fluoridi, ( $\text{F}^-$ )	1
sulfaatti, ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	0,023
bikarbonaatti, ( $\text{HCO}_3^-$ )	0,021
kloridi, ( $\text{Cl}^-$ )	0,015

Fluoridi sitoutuu tämän mukaan 70 kertaa herkemmin alumiinioksidin aktiivisiin pisteisiin kuin kloridi. Toistaiseksi kyseinen adsorbentti lienee vielä kehittyasteella.

Huomio kiinnittyy kuitenkin pariin puutteeseen: Missään sarjassa ei ole mukana arseen eikä piin yhdisteitä. Näillä aineilla on jossakin tapauksessa oma merkityksensä. Arseeni on joskus pohjaveden käyttöä rajoittava aine. Eri tutkijat ovat hieman eri mieltä arsenikin ja piin yhdisteiden sijainnista adsorptiolistassa. Pontius (1990) sijoittaa divetyarsenaatin ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) ja trivetyortosilikaatin ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) fluoridin edelle adsorptioherkkyudessa. Lake'n (1988) mukaan trivetyortosilikaatti adsorboituu fluoridin jälkeen ja tämän jälkeen seuraavat arsenaatti ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), ferrosyanidi ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) ja arseniitti ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ). Silikaatin erilainen sijainti voi johtua erilaisesta analyysitekniikasta, mutta jos vedessä on silikaattia, on adsorptioherkkyys syytä testata laboratoriokokein fluoridinpoistolaitoksen mitoitusta varten. Samoin on syytä menetellä arseenin yhdisteitten suhteen, jos niitä esiintyy raakavedessä fluoridin ohella.

Niissä Suomen pohjavesissä, joissa fluoridi on ongelmana, havaitaan usein myös haitallisen suuria (normit ylittäviä) sulfaatti- ja kloridipitoisuuksia. Joskus myös manganaattipitoisuus ylittää hyvän juomaveden laatuvaatimukset. Suomessa on näille aineille määritelty enimmäispitoisuudet (taulukko 3), suluissa on mainittu suositusarvot.

Taulukko 3. Talousveden eräiden aineiden enimmäispitoisuudet ja suositusarvot Suomessa (STM 74/1994)

Aine	Enimmäispitoisuus (suositus)
fluoridi, ( F <sup>-</sup> )	1,5 mg/l
sulfaatti, ( SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	150,0 mg/l (50 mg/l)
kloridi, ( Cl <sup>-</sup> )	100,0 mg/l (25 mg/l)

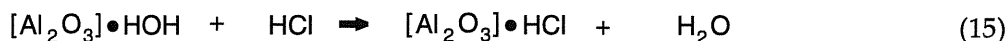
Edellä esitetyissä adsorptiosarjoissa on jätetty mainitsematta mittauksissa käytetty pH. Se on kuitenkin merkittävä tekijä koko alumiinioksidin käytön kannalta. On mahdollista, että edellä mainitut eroavuudet eri lähteistä kerätyissä adsorptiosarjoissa saattavat johtua eri tutkimuksissa käytettyjen koeliuosten erilaisesta happamuudesta. Pontius (1990) mainitsee mittausten tapahtuneen pH alueella 5,5 ... 8,5.

#### 4.1.4 Alumiinioksidin aktivointi ja regenerointi

Yksinkertaistettu adsorptio-regenerointikierros liiallisen fluoridin poistamiseksi talousvedestä on kuvattavissa alla esitetyllä reaktiosarjalla (Clifford et al., 1978). Hydroksyyli-ionin ( OH<sup>-</sup> ) adsorptiotaipumus alumiinioksidiin on suuri. Fluoridin affiniteetti on niinikään huomattavan suuri, kuitenkin hydroksyyli-ioniä heikompi ja siksi adsorptio pitää suorittaa happamissa olosuhteissa. Kloridi puolestaan adsorboituu alumiinioksidiin heikosti.

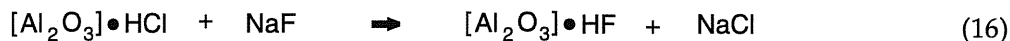
##### Happokäsittely

Jos neutraali vesipesty ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).HOH käsitellään laimealla suolahapolla, muodostuu huokoisen ja rakeisen alumiinioksidin pinnalle happamia kohtia seuraavaan tapaan:



##### Ioninvaihto

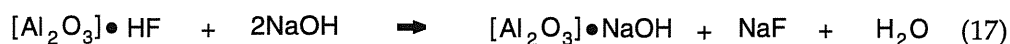
Kun liuos on lievästi hapan, siinä on vähän hydroksyyli-ioneja. Jos fluoridi-ioni kohtaa tällaisessa liuoksessa alumiinioksidin kloridipitoisen kohdan, tapahtuu ioninvaihtoreaktio:



Ioninvaihto on mahdollinen sen vuoksi, että fluoridin affiniteetti aktivoituun alumiinioksidiin on huomattavasti suurempi kuin kloridin, mikä voidaan havaita edellä esitetyistä ioninvaihtosarjoista.

##### Regenerointi

Fluoridilla kyllästynyt alumiinioksidi regeneroidaan huuhtelemalla laimealla emäsliuoksella. Alumiinioksidin suhteen voimakkaammin adsorboituva ioni, hydroksidi, syrjäyttää fluoridin:



### Neutralointi ja happokäsittely

Koska alumiinioksidi on sekä anioninen että kationinen ioninvaihtaja, natriumioni ( $\text{Na}^+$ ) korvautuu vetyionilla, kun liuoksen pH on suuri (lievästi emäksinen liuos). Jotta alumiinioksidia voisi käyttää uudelleen fluoridin poistamiseen, se käsitellään uudelleen laimealla suolahapolla:

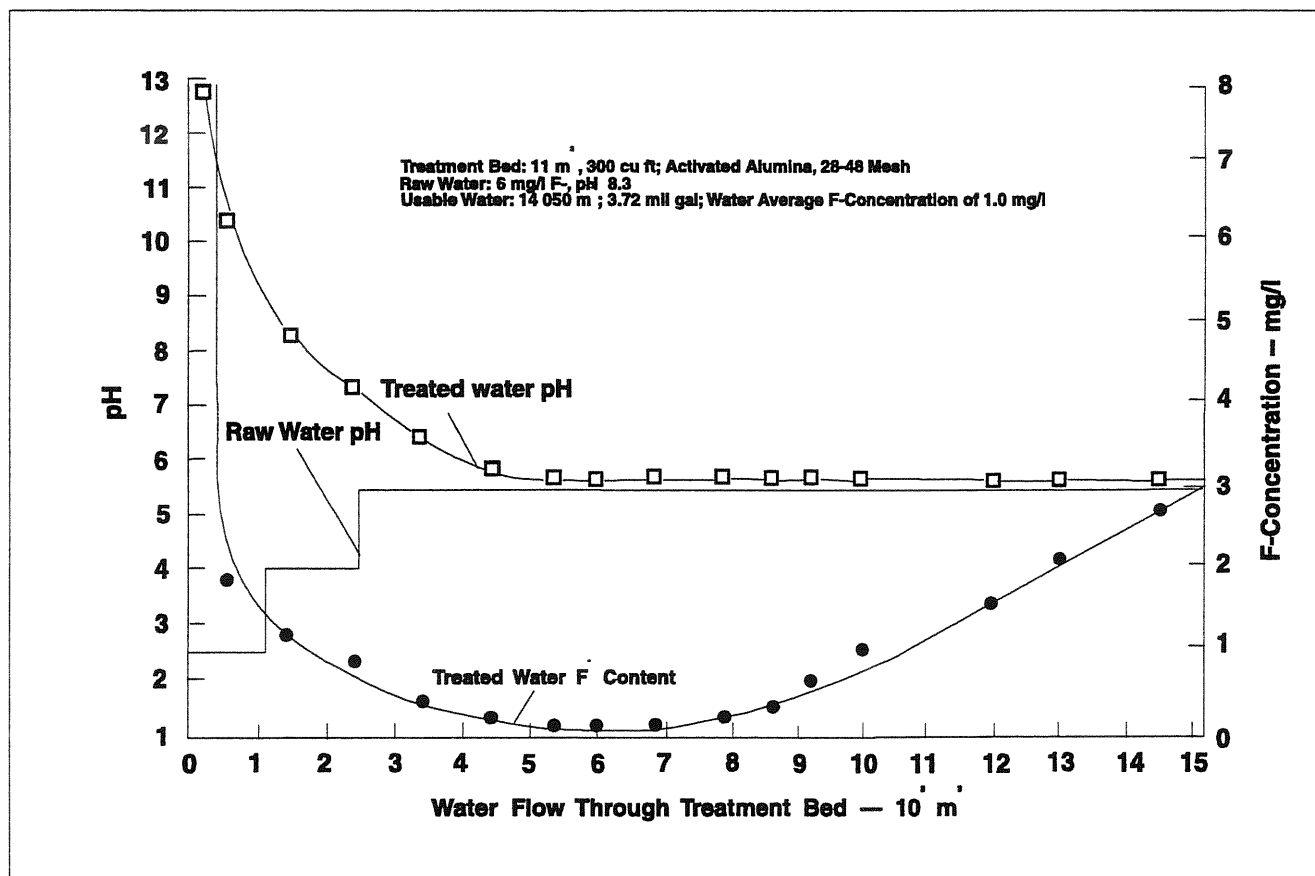


Käytännössä suolahapon asemesta käytetään halvempaa rikkihappoa ja kunakin päävaiheen lisäksi jaksoon kuuluu muita vaihteita. Edellä esitetty reaktiosarja on yksinkertaistettu esitys alumiinioksidin toiminnasta. Reaktiosarjan kaikkia yksityiskohtia ei toistaiseksi tunneta.

Neutraloinnin alussa tuotettu vesi on emäksistä muuttuen happamuuden tasaantuessa lievästi happamaksi. Syöttöveden pH nostetaan vaiheittain prosessin edellyttämälle toimintatasolla. Tuotetun veden fluoridipitoisuus laskee jakson keskivaiheilla hyvin pieneksi nousten jakson loppua kohti. Tuotetun veden keskimääräinen fluoridipitoisuus on n. 1 mg/l. Sekoittamalla eri vaiheissa olevien adsorptiolaitteiden tuotevettä keskenään päästään haluttuun tuoteveden fluoridipitoisuuteen.

Kuvassa 3 on esitetty edellä kuvattu fluoridinpoistojakso lähtien neutralointivaiheesta.

Kuten jo aikaisemmin on tullut todetuksi, prosessi muistuttaa (on analoginen) heikkojen emästen ioninvaihtoa anioninvaihtohartsiin. Erona on se, että alumiinioksidin regenerointijakso on mutkikkaampi ja hitaampi hartseihin verrattuna. Tästä on taas seurauksena lisääntynyt tarve käyttää kemikaaleja, happoa ja emästä.



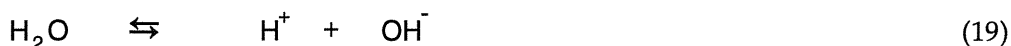
Kuva 3. Fluoridipitoisuuden ja pH:n muutos adsorptomenetelmässä (Rubel ja Woodsley 1979).

### 4.1.5 Kilpailevat aineet

Kun tarkastellaan edellä esitettyjä alumiinioksidin adsorptioherkkyysarvoja ja verrataan niitä tavallisen veden ominaisuuksiin, tulee kiinnittää erityistä huomiota tärkeimpiin adsorptiosta kilpaileviin aineisiin.

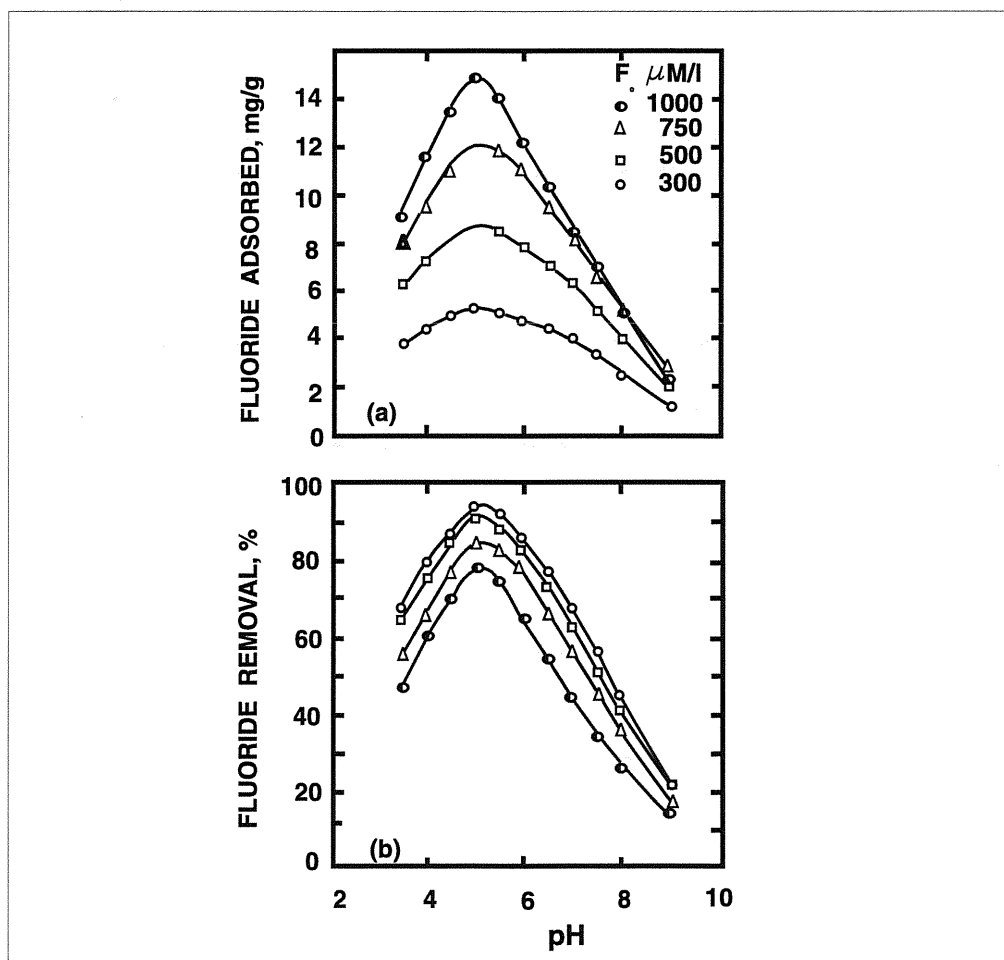
#### 4.1.5.1 Hydroksyyli-ioni

Hydroksyyli-ioni adsorboituu fluoridia helpommin alumiinioksidin pinnalle, kuten edellä on käynyt ilmi. Osa vesimolekyyleistä on aina hajaantunut vetyioneiksi ja hydroksyyli-ioneiksi.

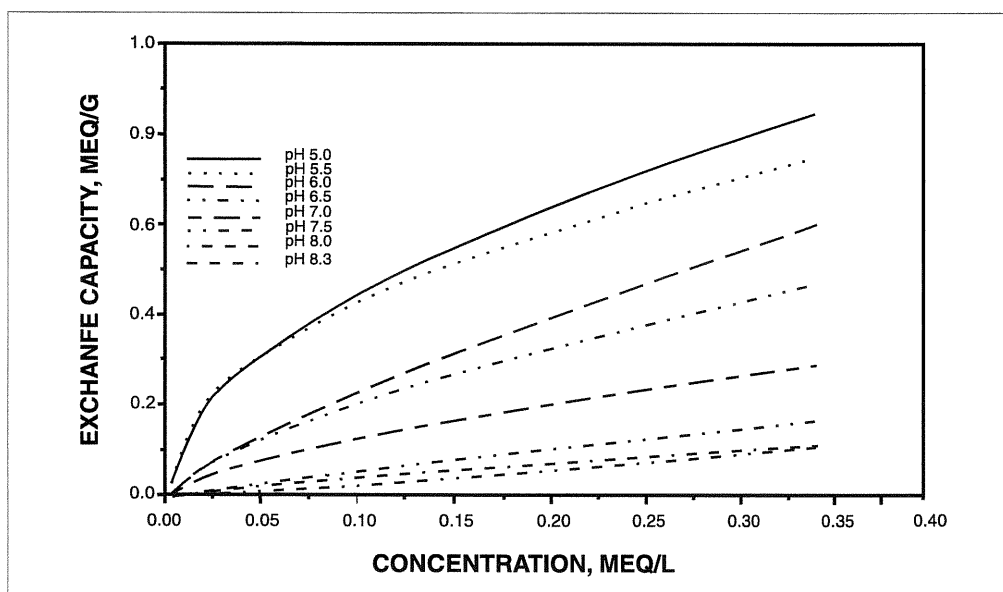


Vetyionien määrää mitataan pH:lla. Kun pH on pieni, vapaiden vetyionien määrä liuoksessa on suuri ja samalla hydroksyyli-ionien määrä on pieni. Happamassa liuoksessa fluoridi adsorboituu siten tehokkaasti alumiinioksidin pinnalle.

Kuvassa 4 on esitetty muutamien fluoridin adsorptiokokeitten tuloksia. Liuoksen pH:n suuretta kasvaa alumiinioksidiin adsorboituneiden fluoridi-ionien määrä, kunnes saavutetaan maksimi pH-arvon ollessa noin 5. pH:n edelleen kasvaessa pienenee adsorboituneen fluoridin määrä. Fluoridin poiston kannalta Hao ja Huang (1986) esittävät adsorptiokäyrän myös hyvin happamissa olosuhteissa, jotka käytännössä eivät tule kysymykseen alumiinioksidin liukoisuuden ja taloudellisten seikkojenkaan vuoksi.



Kuva 4. Happamuuden vaikutus fluorin adsorptioon alumiinioksidiin. (Hao ja Huang, 1986)



Kuva 5. Hydroksyyli-ionien vaikutus alumiinioksidin fluoridin adsorptiokykyyn. (Keinath, 1987)

Keinath (1987) esittää fluoridin adsorboitumisen alumiinioksidiin hieman toisin. Kuitenkin päätelmä on edellisen kaltainen: fluoridin adsorptio alumiinioksidin heikkenee dramaattisesti, kun kilpailevien hydroksyyli-ionien määrä lisääntyy (kuva 5).

Eri tutkijat (Wu ja Nitya, 1979 ja Choi ja Chen, 1979) mainitsevat hieman toisistaan poikkeavia optimaalisia pH-arvoja parhaaksi fluoridin poiston kannalta. Yleisimmin esitetään, että pH:n tulisi olla välillä 5 ... 6. Kun pH on alhainen alumiinioksidin pinnasta irtoaa hydroksyyli-ioneja ( $\text{-OH}^-$ ), jotka nostavat pH:ta. Tällöin alumiinioksidin pintaan muodostuu lisää kohtia, joihin fluoridi voi sitoutua. Sellaisessa vedessä, jonka pH on korkea, aktivoidusta alumiinioksidista ei hydroksyyli-ioneja irtoa. Korkea pH heikentää alumiinioksidin kykyä adsorboida fluoridi-ioneja.

Alumiini-ioneilla useitten muitten ionien tapaan on kyky sitoa itseensä toisia liuenneita ioneja tai molekyyliä, jolloin syntyy kompleksioneja. Useimmiten kompleksinmuodostus aiheutuu vieraitten aineiden vaikutuksesta liuoksessa. Kompleksimuodostus on kuitenkin mahdollista ilman vieraitten aineitten vaikutusta, kun kompleksinmuodostajien pitoisuus liuoksessa on suuri. Happamissa olosuhteissa, vieraan aineen ollessa  $\text{H}^+$ , alumiinioksidin pintaan muodostuu akvo- ( $\text{-OH}_2^+$ ) ja hydroksyyliiryhmiä ( $\text{-OH}^-$ ). Kun liuoksen pH-arvo on pienempi kuin 4,5, fluoridin affiniteetti alumiinioksidiin pienenee huomattavasti. Samalla alumiinioksidista liukenee kolmiarvoisia alumiini-ioneja ( $\text{Al}^{3+}$ ). Choi ja Chen (1979) arvelevat, että muodostuisi vahvoja, positiivisesti latautuneita alumiinin fluoridi-komplekseja  $\text{AlF}_2^{2+}$  ja  $\text{AlF}_2^+$ . Fluoroalumiinikompleksit ( $\text{AlF}_2^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ) ovat pysyviä kompleksiyhdisteitä pH:n ollessa pieni (Hao ja Huang, 1986). Jos pH on pieni ja fluoridin pitoisuus on suuri (liuoksessa ja alumiinioksidin pinnalla), näitten kompleksien muodostuminen on mahdollista. Käytännössä fluoridin poisto tapahtuu sellaisella pH-alueella, jossa kompleksin muodostus on epätodennäköistä.

Alumiinin ja fluorin kompleksiyhdisteitten esiintyminen sellaisessa juomavedessä, jonka fluoridipitoisuus on noin 1 mg/l ja joka on neutraalia tai lievästi emäksistä, on Pitter'in mukaan (1985) käytännöllisesti katsoen täysin mahdotonta. Lievästi happamassa vedessä, pH noin 6, vain kompleksien  $\text{AlF}_2^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$  ja  $\text{AlF}_3$  esiintyminen saattaa olla mahdollista. Alumiinin liukenemista pidetään yleisesti pienenä ongelmana.

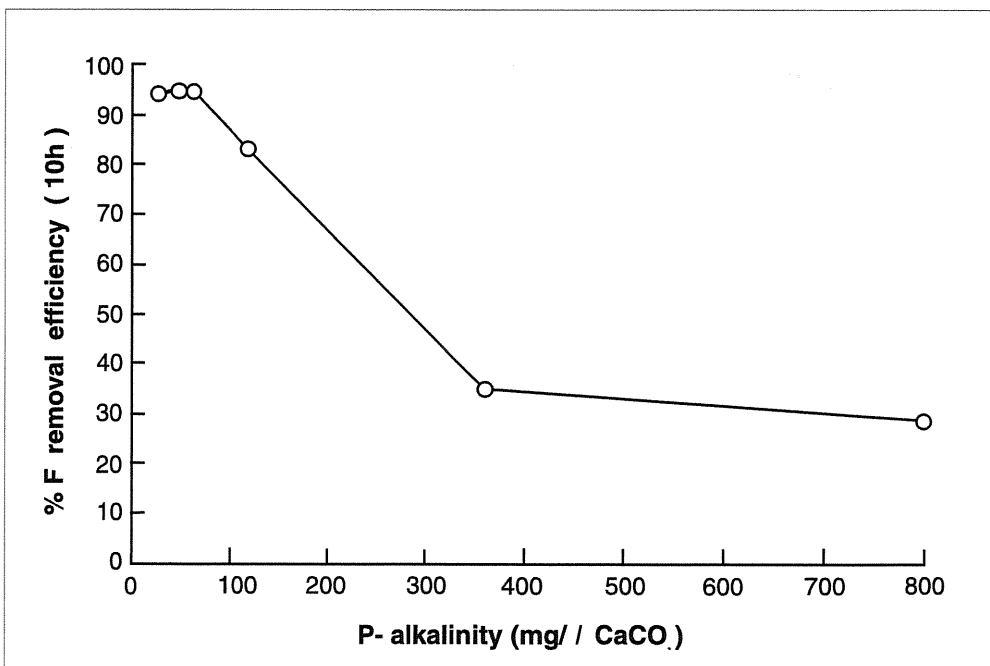
#### 4.1.5.2 Alkaliniteetti

Vesikemiassa alkaliniteetillä on keskeinen asema pH:n rinnalla tarkasteltaessa veden laatua talousvetenä. Sen vaikutusta fluoridin poistoon on hieman vaikea arvioida, koska alkaliniteettiin vaikuttavat yhdisteet käyttäytyvät hieman toisistaan poiketen. Hydroksyylin aiheuttaman alkaliniteetin vaikutusta on tullut jo edellä sivutuksi.

Keinath (1987) on tutkinut bikarbonaatin vaikutusta fluoridin poistoon tulen siihen johtopäätökseen, että alkaliniteetilla on vaikutusta fluoridin poistokapasiteettiin. Asian selvittelyä hankaloittaa se seikka, että eri tutkijat ovat käyttäneet erilaisia alumiinioksidin regenerointimenetelmiä, jotka vaikuttavat hieman eri tavoin adsorbentin aktiivisiin kohtiin. Hydroksyyli-ioni korvaa fluoridi-ionin, kun käytetään lipeäregenerointia. Jos regeneroinnissa käytetään suolahappoa, kloridi sitoutuu alumiinioksidin aktiivisiin kohtiin. Hydroksyyli-ionin affiniteetti on huomattavasti suurempi kuin bikarbonaatti-ionin. Sen sijaan bikarbonaatti-ionin ja kloridi-ionin välillä ei ole kovin suurta eroa. Kloridi-ioni ei siis syrjäytä bikarbonaatti-iona yhtä tehokkaasti kuin hydroksyyli-ioni. Singh ja Clifford (1981) pitävät bikarbonaatin vaikutusta alumiinioksidin fluoridinpoistokykyyn merkityksettömänä.

Jos tarkastellaan hydroksidialkaliniteettia ja kokonaisalkaliniteettia erikseen, päätelmät poikkeavat toisistaan jonkin verran. Schoeman ja MacLeod (1987) ovat tutkineet hydroksidialkaliniteettia lisäämällä eri hydroksidiannoksia fluoridipitoiseen veteen. Kokeessa muodostui jonkin verran saostumaa, mikä merkitsi sitä, että tutkimuskohteena ollut vesi pehmeni. Pieni alkaliniteetin lisäys tuntui tehostavan fluoridin sitoutumista. Alkaliniteetin noustessa 60 mg/l:sta 360 mg/l:ksi fluoridin poistotehokkuus laski 90%:sta alle 40%:iin pysyen sen jälkeen kutakuinkin vakiona. Barbier ja Mazounie (1984) ovat havainneet kokonaisalkaliniteetin nousun heikentävän fluoridin poistotehokkuutta.

Schoemanin ja MacLeod'n (1987) kokeen aikana vesi muuttui selvästi happamammaksi. Sen katsotaan johtuvan hydroksyyli-ionien adsorboitumisesta. Tällöin taas alumiinioksidin kyky adsorboida fluoridia heikkeni. Tämä puoles-



Kuva 6. Hydroksidialkaliniteetin vaikutus fluoridin poistotehokkuuteen. (Schoeman ja MacLeod, 1987)

taan osoitti, että hydroksidi-alkaliniteetti häiritsee fluoridi-ionien adsorboitumista. Hydroksidialkaliniteetin vaikutusta pitäisikin tarkastella hydroksyyli-ionien vaikutuksena alumiinioksidin fluoridinpoistokykyyn.

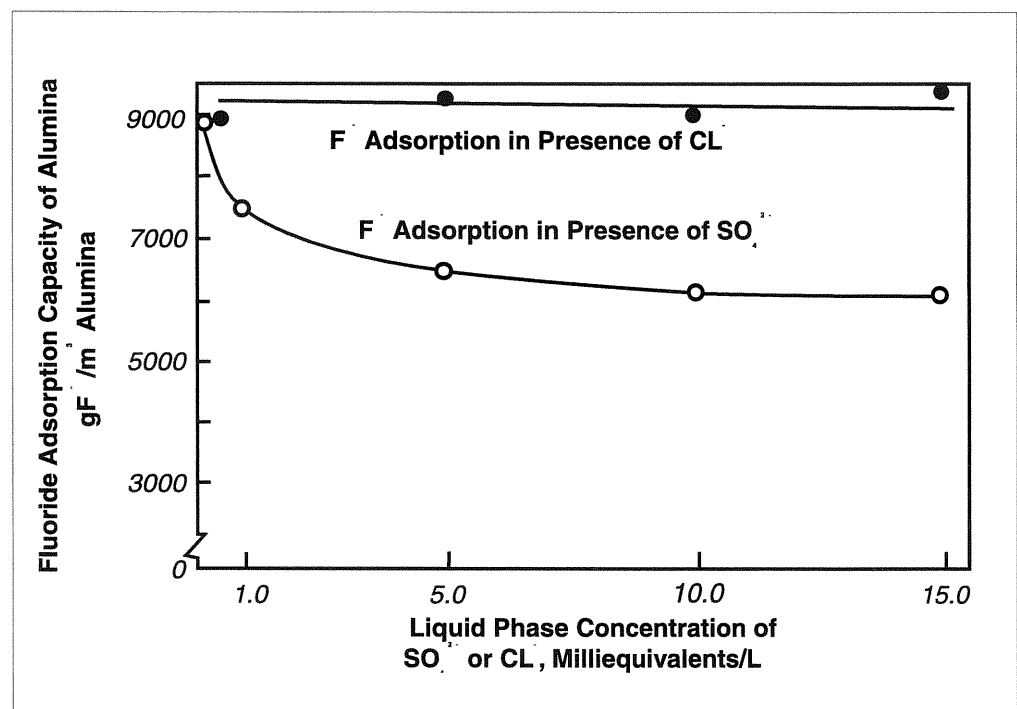
Bikarbonaattialkaliniteetin vaikutusta Schoeman ja MacLeod (1987) ovat tutkineet samantapaisella kokeella kuin hydroksidialkaliniteettia. Kokeessa käytettiin kahta eri pH:ta. Tulosten mukaan pH:n ollessa 7 alkaliniteetti heikensi lievästi mutta kuitenkin selvästi fluoridin adsorptiota. Sen sijaan pH:n ollessa 5, alkaliniteetin vaikutus jäi merkityksettömäksi.

#### 4.1.5.3 Sulfaatti

Alumiinioksidin regeneroinnissa käytetään yleisesti rikkihappoa sen halpuuden vuoksi. Sulfaatin affiniteetti alumiinioksidiin on fluoridia heikompi, mutta kuitenkin lähellä sitä. Kirjallisuudessa on tätä taustaa vasten yllättävän vähän edes mainintoja sulfaatin vaikutuksesta fluoridin poiston tehokkuuteen.

Singh ja Clifford (1981) toteavat fluoridin affiniteetin olevan huomattavasti sulfaattia suurempi. Kun sulfaattipitoisuus on suuruusluokkaa 250 mg/l, alumiinioksidin kyky sitoa fluoridi-ioneja heikkenee 28 % pH:ssa 6. Kuvassa 7 on esitetty kloridin ja sulfaatin vaikutus alumiinioksidin fluoridin sitomiskykyyn. Regenerointiin voidaan käyttää sekä suola- että rikkihappoa.

Xu Guo-xun (1994) esittää joukon koetuloksia, joissa on käytetty aktivoitua alumiinioksidia. Hän oli mitannut useiden aineiden pitoisuuksia syöttö- ja puhdistetussa vedessä. Sulfaatin vaikutusta ei ole sen enempää tarkasteltu, mutta se on ilmeisesti heikentänyt alumiinioksidin fluoridin poistokapasiteettia. Artikkeleissa on kuitenkin mainittu, että sulfaattia oli adsorboitunut, mutta seuraavassa regeneroinnissa sulfaatti oli poistunut. Sulfaattipitoisuus oli alentunut noin 25–35 %. Choi ja Chen (1979) mainitsevat, että sulfaatin vaikutus aktivoidun alumiinioksidin tehokkuuteen on mitätön. Keinath (1987) oli todennut, että sulfaatti alentaa alumiinioksidin fluoridin poistokykyä hieman. Happokäsittelyn jälkeen huuhteluvaiheeseen pitää kiinnittää erityistä huomiota.



Kuva 7. Sulfaatin ja kloridin vaikutus fluoridin adsorptioon. (Singh ja Clifford, 1981)



#### 4.1.5.4 Kloridi

Joissakin tapauksissa pohjavesissä saattaa esiintyä kloridia merkittävinä pitoisuuksina. Kloridin vaikutuksen tutkiminen on aiheellista etenkin niillä pohjavesialueilla, joitten kautta kulkee maanteitä, joitten liukkauden torjunnassa käytetään suolaa.

Xu Guo-xun (1994) tulosten mukaan kloridilla ei ole vaikutusta aktivoidun alumiinioksidin kykyyn poistaa fluoridia juomavedestä. Singh ja Clifford (1981) toteavat kloridin vaikutuksen merkityksettömäksi. Keinath (1987) on tullut samaan päätelmään niin kuin myös Choi ja Chen (1979).

#### 4.1.6 Adsorptioisotermit

Edellä kuvatut pintareaktiot antavat kemiallista taustatietoa fluoridin poistolle. Laitteiston suunnittelussa ja käytössä fysikaalinen lähestymistapa tarjoaa konkreettisemmat laskentamenetelmät.

Kirjallisuudessa esiintyy joskus Langmuirin isotermien käyttö fluoridinpoistolaitteiden käsittelyssä (Wu ja Nitya, 1979).

Langmuir oletti johtaessaan adsorptioisotermiä, että adsorboivan aineen (tässä tapauksessa aktivoidun alumiinioksidin) pinta on kauttaaltaan samanlainen, adsorboituneitten ionien (fluoridi-ionien) välillä ei ole vuorovaikutusta, adsorboituneet ionit ovat sijoittuneen adsorbentin pinnalle tiettyihin kohtiin ja adsorboituminen on mahdollista vain suoraan adsorbentin pinnalle. Olkoon  $z$  se osuus alumiinioksidin pinnan aktiivisista pisteistä, jossa on fluoridi-ioneja. Pinnalta poistuvien fluoridi-ionien määrä on verrannollinen alumiinioksidin pintaan adsorboituneitten ionien määrään  $zN$  ja silloin poistuvien ionien määrä on siis  $k'zN$ , kun  $k'$  on vakio. Alumiinioksidin vapaisiin kohtiin, joitten määrä on  $(1-z)$ , törmäävien vedessä olevien fluoridi-ionien määrä on verrannollinen fluoridin pitoisuuteen. Lauseke  $k''c(1-z)N$  on siis voimassa, kun  $k''$  on verrannollisuuskerroin ja  $c$  on fluoridin pitoisuus vedessä. Kun adsorptio ja desorptio ovat tasapainossa, vallitsee yhtälö:

$$k'zN = k''c(1-z)N \quad (20)$$

tai toisin kirjoitettuna:

$$z = \frac{k'c}{k'' + k'c} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (21)$$

Yhtälössä (21) on merkitty  $b = k'/k''$ . Jos  $v_m$  merkitsee sitä yhden molekyylin paksuisen kerroksen tilavuutta, kun alumiinioksidin kaikki aktiiviset kohdat ovat täyttyneet fluoridi-ioneilla ja  $v$  sitä ko. tilavuuden osuutta, joka on tasapainotilassa fluoridi-ionien kyllästämä, on voimassa lauseke  $v = zv_m$ . Yhtälö (21) voidaan kirjoittaa Langmuirin isotermiyhtälön muotoon, kun otetaan huomioon fluoridin tiheys  $m = vp$ :

$$m = \frac{m_m bc}{1 + bc} \quad (22)$$

Langmuirin isotermiä johdettaessa tehdyt yksinkertaistukset ovat merkittäviä, kun sitä verrataan aiemmin esitettyyn Fleming'in (1986) kaavakuvaan (Kuva 2) alumiinioksidin pintareaktioista. Tietyissä tapauksissa Langmuirin isotermit

ovat kuitenkin hyödyllisiä adsorption käsittelyssä. Bishop ja Sansoucy (1978) esittävät mielenkiintoisen fluidisaatioperiaatteella toimivalla adsorptiolaitteella tehdyn fluoridinpoistokokeen, jonka tulokset sopivat hyvin Langmuirin adsorptioisostermiin.

Käytännössä täysin kokeellinen Freundlichin isotermin on Langmuirin isotermin parempi apuväline suunniteltaessa alumiinioksidin perustuvaa fluoridin poistolaitosta. Choi ja Chen (1979) sekä Wu ja Nitya (1979) ovat esittäneet Freundlichin isotermin seuraavasti hieman toisin merkinnöin:

$$q = kC_o^n \quad (23)$$

Yhtälössä (23)  $q$  on aktivoituneen alumiinioksidin fluoridinpoistokapasiteetti,  $C_o$  tarkoittaa fluoridin tasapainopitoisuutta alumiinioksidin pinnalla vedessä olevan fluoridin pitoisuuden suhteen sekä  $k$  ja  $n$  Freundlichin kertoimia.

Jos  $q$  on alumiinioksidin fluoridin poistokapasiteetti painoyksikköä kohti ja  $M$  on aktivoituneen alumiinioksidin määrä fluoridin poistokolonissa, fluoridi-ionia sitoutuu silloin määrä  $qM$ . Jos  $c_o$  on syöttöveden fluoridipitoisuus,  $c_e$  fluoridin keskimääräinen pitoisuus kolonnin läpi kulkeneessa vedessä ja  $V$  kolonnin läpi kulkenut vesimäärä, on kolonniin jäänyt fluoridimäärä  $(c_o - c_e)V$ . Tällöin valitsee yhtälö:

$$q = \frac{(c_o - c_e)V}{M} \quad (24)$$

Yhtälön (24) Freundlichin kertoimet  $k$  ja  $n$  voidaan määrittää kokeellisesti suorittamalla koesarja, jossa adsorptiokolonniin syötetään sarja koeliuoksia. Koeliuosten fluoridipitoisuus kasvaa ensimmäisestä viimeiseen ts.  $c_1 < c_2 < c_3$  jne. Kun ensimmäinen koe on tehty, tehdään heti sen perään seuraava jne. Tällöin koelaitteiston alumiinioksidin jää edellisessä kokeessa adsorboima fluoridimäärä. Uudessa kokeessa adsorboitunut fluoridimäärä on silloin:

$$q_i = kc_{oi}^n - kc_{oi-1}^n \quad (25)$$

Alaviite  $i$  viittaa tarkasteltavaan kokeeseen ja alaviite  $i-1$  edelliseen kokeeseen. Ainetase (25) voidaan kirjoittaa vastaavasti muotoon:

$$q_i = \frac{(c_{oi} - c_i)V_i}{M} \quad (26)$$

Kun yhtälöistä (25) ja (26) eliminoidaan  $q_i$  ja yhtälön termit järjestellään uudelleen, päädytään Keinath'n (1987) esittämään lausekkeeseen:

$$c_i = c_{oi} - \frac{Mk}{V_i}(c_{oi}^n - c_{oi-1}^n) \quad (27)$$

Freundlichin kertoimet  $k$  ja  $n$  voidaan määrittää käyttämällä yhtälöä (27) epälineaarisen regression kohdefunktiona. Kun kertoimet tunnetaan, voidaan yhtälöä (23) käyttää aktivoituneen alumiinioksidilla toimivan fluoridinpoistolaitoksen mitoituksessa ja laitoksen käytön hallinnassa.

## 4.1.7 Adsorption tekninen toteutus

Aktivoituun alumiinioksidiin perustuvia laitoksia on käytetty USA:ssa 1950-luvulta lähtien. Etelä-Afrikassa on käytössä muutamia laitoksia, samoin Kiinassa. Muualla toimivista laitoksista on käytettävissä hyvin vähän tietoja.

Fluoridin poiston peruseriaatteina voidaan pitää aktivoituun aluminaan perustuvissa laitoksissa seuraavia seikkoja:

- luodaan optimaaliset olosuhteet fluoridin adsorboitumiselle
- pyritään estämään kilpailevien ionien adsorptio
- regeneroinnissa pyritään palauttamaan pinnan aktiivisuus samalla estäen adsorptiokerroksen mekaaninen ja kemiallinen vaurioituminen

Käytännössä usein poiketaan teknisesti optimaalisesta operoinnista jos pyritään kokonaisuuden kannalta mahdollisimman hyvään tulokseen. Erityisesti pH:n säädössä etsitään taloudellisesti edullisia toimintaolosuhteita.

Suomessa on patentoitu kiinnostava jatkuvatoimiseen adsorptioon perustuva fluoridinhoistolaitteisto, jossa eri vaiheet muodostavat eräänlaisen prosessirenkaan (Peuraniemi ja Kantola, 1997).

### 4.1.7.1 Alumiinioksidien koostumus ja kaupalliset valmisteet

Fluoridin poistossa käytetään yleensä eri tavoin alhaisessa lämpötilassa hehkutettua alumiinioksidia. Kun hehkutus tapahtuu 300–700 °C:n lämpötilassa, muodostuu gamma-alumiinioksidia ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Se on erittäin huokoinen ja voimakkaasti adsorboiva aine. Veteen joutuessaan se reagoi muodostaen huokoista osittain kidevedellistä alumiinioksidia. Kun alumiinioksidia hehkutetaan korkeammassa lämpötilassa ( $>1000\text{ °C}$ ), se alkaa muuttua korundiksi ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) menetäten samalla aktiivisen pintarakenteen (Blonski ja Garofalini, 1994). Tämä alumiinioksidin muoto reagoi huonosti veden kanssa. Kaupalliset aktivoidut aluminat sisältävät runsaat 90 % gamma-alumiinioksidia, hieman gibsiittiä ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ja böhmiittiä ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Hao ja Huang, 1986). Niissä saattaa olla pieniä määriä natriumin, raudan ja piin oksideja. Niitten keskimääräinen typellä ( $\text{N}_2$ ) mitattu pinta-ala on 200–300 m<sup>2</sup>/g riippuen tuotteen raakoosta.

Kirjallisuudessa useimmin mainittuja valmisteet ovat Aluminium Company of American (USA) Alcoa Alumina F-1, joka on rakeinen, amorfinen ja suunniteltu nestefaasiadsorptioon, ja Alcoa Alumina AG-1 (erityisesti fluoridinhoistoa varten suunniteltu), Kaiser Chemicalsin (USA) Aluminium oxide A-2001, E. Merckin (USA) Aluminium oxide, Woelm Pharmed (Saksa) Alumina A-B ja Alumina A-N sekä Alcan (USA) Activated Alumina AA 400 G. (Alumina on alumiinioksidien ja hydroksidien anglosaksinen yleisnimi (Anon., 1995).) Huukoisen alumiinioksidin mekaanisen ja kemiallisen kestävyysden sanotaan olevan hieman heikko ja kestävyysden parantamiseksi on kehitetty erilaisia valmisteita, joissa kestävämpää materiaalia on sekoitettu alumiinioksidin joukkoon. Rongshu et al. (1995) kuvaavat menetelmän pinnoittaa silikageeli aktivoidulla aluminalla mekaanisen kestävyysden lisäämiseksi. Uusi tuote on kiinnostava myös siksi, että se toimii tehokkaasti fluoridin poistossa, kun käsiteltävän veden pH on hieman yli 7.

### 4.1.7.2 Aluminan käyttöönotto

Hehkutettu alumiinioksidi reagoi kiivaasti veden kanssa ja siksi sen käyttöönotossa tulee olla varovainen. Aluksi adsorptioyksikkö täytetään puolilleen vedellä. Aktivoitu alumiinioksidi lisätään reaktoriin vähitellen, jotta veden reagoi-dessa alumiinioksidin kanssa muodostuva reaktiolämpö ehtii siirtyä veteen ai-

heuttamatta hetkellistä höyrystymistä. Reaktorissa oleva vesi helpottaa alumiinioksidin jakautumista tasaiseksi kerrokseksi seulapohjalle ja estää samalla aluminan jauhautumista pölyksi.

Alumiinioksidikerros täytyy huuhdella irtaimen pölyn ja muun hienon aineksen poistamiseksi. Veden suunta huuhtelussa on alhaalta ylöspäin, jotta alumiinioksidikerros asettuisi tasaisesti reaktoriin. Huuhteluvedestä ja alumiinioksidikerroksesta mitataan fluoridipitoisuus, koska joittenkin raporttien mukaan – esim. Bishop ja Sansoucy (1978) – tuore alumiinioksidi saattaa sisältää fluoridia. Jos fluoridia löytyy, on alumiinioksidi regeneroitava ennen sen käyttöönottoa.

#### 4.1.7.3 Adsorptioprosessin soveltaminen

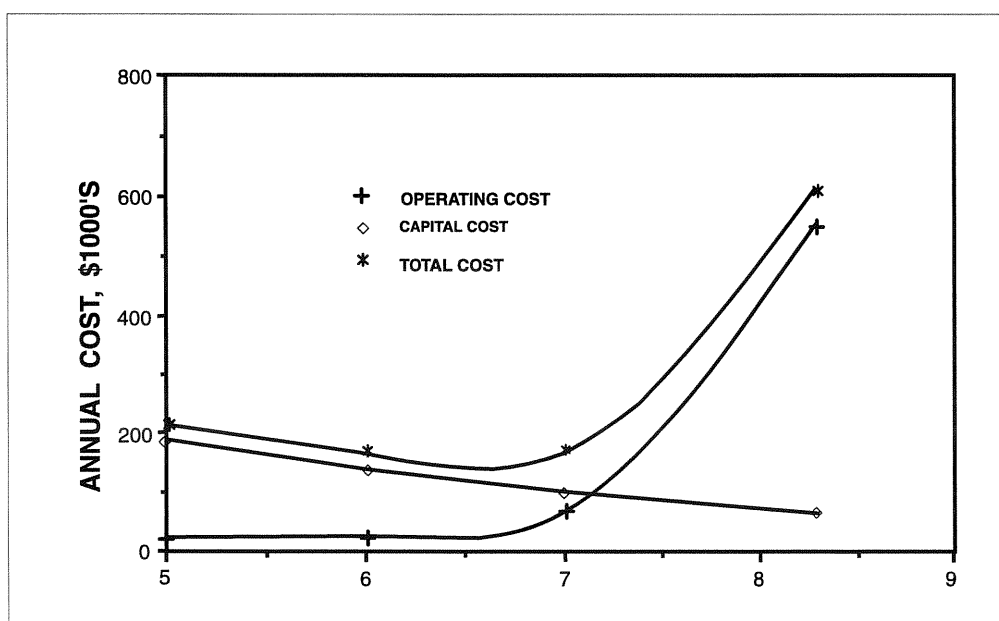
Kirjallisuudessa on esitetty monia tapoja alumiinioksidiadsorptiomenetelmän soveltamisesta. Seuraavassa esitetään yhteenveto käytetyistä menettelytavoista. Esitys perustuu lähteisiin: Keinath (1987), Fleming (1986), Rubel ja Woodsley (1979), Xu Guo-xun (1994), Lake (1988), Gamble ja Biggin (1987), Shoeman et al (1987) sekä Barbier ja Mazounie (1984).

##### Adsorptiovaihe

Fluoridi adsorptoituu alumiinioksidiin parhaiten, kun veden pH on säädetty 5,5:ksi. Veden muista ominaisuuksista johtuen näin pieni pH voi olla epätaloudellinen suuren rikkihappokulutuksen vuoksi ja silloin joudutaan tinkimään adsorption tehokkuudesta. Adsorptiokerroksen mitoitus teknistä optimia pienemmälle kapasiteetille voi olla taloudellisesti edullista. Fleming (1986) ja Gamble ja Biggin (1987) käyttivät pH:ta 5,5. Yleisimmin on käytetty pH-aluetta 5–6,5. Barbier ja Mazounie (1984) esittävät laskelmia tarvittavan rikkihapon kulutuksesta, kun veden pH:ta säädetään raakaveden pH ollessa 8,2.

Taulukko 4. Esimerkki pH:n säätöön tarvittavasta rikkihappomäärästä. (Barbier ja Mazounie 1984)

pH	g $H_2SO_4$ / m <sup>3</sup> vettä
5,5	120
7-7,2	50



Kuva 8. pH:n vaikutus fluoridinpoiston kustannuksiin. Keinath (1987)

Keinath (1987) kokeissa tutkittiin pH:n säätöä, kun raakaveden pH vaihteli välillä 7,5–9,6. Tutkimuksessa päädyttiin käyttämään pH:ta 6,5 taloudellisen analyysin perusteella.

### **Esihuuhtelu**

Adsorptiovaiheessa aluminan pinnalle kertyy erilaisia saostumia, jos syöttövedessä on rautaa, silikaatteja ja muita aineita. Aluminapatja huuhdellaan saostuman poistamiseksi johtamalla vastavirtaan (alhaalta ylöspäin) huuhteluvettä niin paljon, että aluminakerroksen tilavuus kasvaa 1,5–2 kertaiseksi. Huuhtelu kestää 10–15 minuuttia.

Kun vesi virtaa adsorptiovaiheessa aluminapatjan läpi ylhäältä alaspäin, voi osa adsorptiokerroksesta tukkeutua veden epäpuhtauksista ja saostumista. Huuhteluvirta poistaa myös tukkeutumat. Kun patja otetaan uudelleen käyttöön, sen rakenne on palautunut tasaisen virtauksen kannalta edulliseksi. Seuraavassa adsorptiovaiheessa fluoridi-ionit kohtaavat aluminan kosketuspinnan tehokkaammin.

### **Regenerointi**

Regeneroinnissa fluoridi poistetaan alumiinioksidista ja sen adsorptiokyky palautetaan. Regenerointi voidaan tehdä useilla eri reagensseilla, kuten alumiinisulfaatilla, natriumaluminaatilla ja lipeällä. Nykyisin natriumhydroksidi (NaOH) on syrjäyttänyt muut kemikaalit.

Regenerointiliuoksessa on 1–2 paino-% NaOH, yleisimmin 1. Natriumhydroksidiliuos voidaan johtaa reaktoriin joko alhaalta tai ylhäältä, joskus käytetään näitten yhdistelmää. Regenerointi kestää noin yhden tunnin. Xu Guo-xun (1994) käytti menetelmää, jossa puolet regenerointiajasta käytetään edellisessä regeneroinnissa käytettyä lipeää. Regeneroinnin puolivälissä puolet liuoksesta korvataan tuoreella lipeäliuoksella. Näin säästään kustannuksia ja syntyvän jätteen määrää.

### **Välihuuhtelu**

Välihuuhteluvaiheen tarkoituksena on poistaa adsorptiokerrokseen jäänyt natriumhydroksidiliuos. Huuhteluun voidaan käyttää käsiteltyä vettä tai raakavettä. Huuhtelun kulusta on useita toisistaan poikkeavia kuvauksia. Huuhtelun kesto vaihtelee kymmenestä minuutista tuntiin. Joskus välihuuhtelu jätetään pois, mutta silloin neutralointivaihe on monivaiheisempi.

### **Neutralointi**

Aktivoitu alumiinioksidikerros on hyvin emäksinen natriumhydroksidiregeneroinnin seurauksena. Adsorptiokerroksen pH on regeneroinnin ja huuhtelun jälkeen 12–13. Seuraavan adsorptiovaiheen kannalta on oleellista, että aluminan pinnan pH on optimaalinen regeneroinnin jälkeen. Se, että syötettävän fluoridipitoisen veden pH on säädetty kulloistakin tapausta varten tarkoituksenmukaiseksi, on sinänsä tärkeää, mutta yhtä tärkeää on alumiinioksidin pinnan, erityisesti aktiivisten pisteitten oikea pH.

Neutralointiin käytetään laimeaa rikkihappoa. Kirjallisuudessa sen pitoisuudeksi mainitaan 0,5 %.

Joissakin tapauksissa neutralointihapon pH säädetään aluksi 2,5:ksi ja kun aluminakerroksen pH on laskenut 9 paikkeille, syöttöveden pH nostetaan 4:ksi ja aluminakerroksen pH laskiessa noin 7:ksi, syöttöveden pH säädetään 5,5:ksi.

Rubel ja Woodsley (1979) suosittelevat tällaista menettelyä. Reaktori otetaan uudelleen adsorptioon, kun poistuvan liuoksen pH on 3. Gamble ja Biggin (1987) käyttää vielä monivaiheisempaa neutralointia, mutta menetelmässä ei ole varsinaista huuhteluvaihetta. Huuhtelun ja neutraloinnin välinen rajanveto onkin makuasia.

Lake (1988) on esittänyt ehkä tarkoituksenmukaisimman neutralointimenetelmän. Menetelmässä neutralointiin käytetään rikkihappoliuosta, jonka pH on 2. Neutralointi lopetetaan, kun aluminakerroksesta poistuvan liuoksen pH on laskenut noin 4,5:ksi. Tämän jälkeen adsorptiokerroksesta huuhdellaan happojäämät pois ja huuhteluveden pH:ta seurataan vuorokauden ajan. Jos poistuvan huuhteluveden pH nousee yli 10, toistetaan neutralointi ja sitä seuraava huuhtelujakso.

## 4.2 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosi teollisena prosessina on kehittynyt erittäin voimakkaasti 1970-luvulta lähtien. Kirjallisuudessa prosessia on käsitelty kuitenkin vähän: prosessi on yksinkertainen. Polymeeritekniikka on tuonut joukon uusia käänteisosmoosikalvoja ja se olisi voinut tuottaa julkaisuja. Kalvojen kehittäminen on suurelta osalta ollut kaupallista toimintaa ja yksityiskohtien kuvaaminen ei ole ollut suotavaa kaupallisten intressien vuoksi.

Käänteisosmoosin yksinkertaisuuden vuoksi prosessin automaatio on hyvin helppoa. Kalvojen tukkeutuminen on kuitenkin merkinnyt mittavaa kehitystyötä syöttöveden esikäsitteilyn ja kalvojen puhdistuksen osalta.

Saatavilla olevan vähäisen aineiston vuoksi tässä esityksessä keskitytään kuvaamaan osmoosia hieman tarkemmin, samoin prosessin erilaisia sovellutuksia, joitten avulla saavutetaan kussakin käyttökohteessa tarkoituksenmukainen lopputulos käyttökustannuksia säästäen.

### 4.2.1 Osmoosi fysikaaliskemiallisena ilmiönä

Laimeitten liuosten käyttäytyminen muodostaa oman kokonaisuutensa fysikaalisessa kemiassa. Suolojen liukeneminen puhtaaseen veteen aiheuttaa muutoksia sen ominaisuuksiin, esimerkiksi kiehumispiste nousee ja jäätymispiste alenee.

Kun puhdas liuotin virtaa laimeammasta liuoksesta kalvon lävitse väkevämpään liuokseen ilman ulkoisen voiman vaikutusta, on kyseessä osmoosiksi kutsuttu ilmiö. Tällaista kalvoa kutsutaan osmoottiseksi tai puoliläpäiseväksi kalvoksi. Ilmiön havaitsi ranskalainen fyysikko J.L. Nollet vuonna 1748.

Osmoosilla on luonnossa erittäin keskeinen merkitys. Solun seinämä on valikoiva osmoottinen kalvo, jonka lävitse vesi siirtyy helposti, mutta siihen liuenneet aineet läpäisevät solukalvon eri tavoin: Solukalvo on valikoiva osmoottinen kalvo. Osmoottisen paineen avulla esimerkiksi ruohot pysyvät pystyssä ja ravintoaineet sekä kuona-aineet siirtyvät eläinten verisuonten seinämän läpi. – Tulkoon mainituksi, että ihmisen veren osmoottinen paine on Tommilan (1965) mukaan 37 °C:ssa noin 7,7 baria.

Luonnon erään perussäännön mukaan systeemi pyrkii tasapainotilaan. Jos osmoottinen kalvo jakaa säiliön kahteen osaan ja toisessa osassa on puhdasta vettä ja toisessa suolaliuosta, on tasapainotila häiriintynyt ja systeemi pyrkii tasoittamaan pitoisuuseron kalvon eri puolilla. Vain vesi pääsee puoliläpäisevän kalvon lävitse ja astian eri osien välille syntyy hydrostaattinen paine. Kun veden virtaus pysähtyy, ovat hydrostaattinen paine ja osmoottinen paine yhtä suuret.

Osmoottinen paine riippuu (pääasiassa) liuoksen pitoisuudesta ja lämpötilasta; liuottimesta se ei riipu. J.H. van't Hoff osoitti viime vuosisadan lopulla, että osmoottinen paine noudattaa yhtälöä:

$$\Pi = \bar{R}T \sum c_i \quad (28)$$

jossa  $\Pi$  on osmoottinen paine

$\bar{R}$  on vakio

$\sum c_i$  on liuenneitten aineitten kokonaispitoisuus

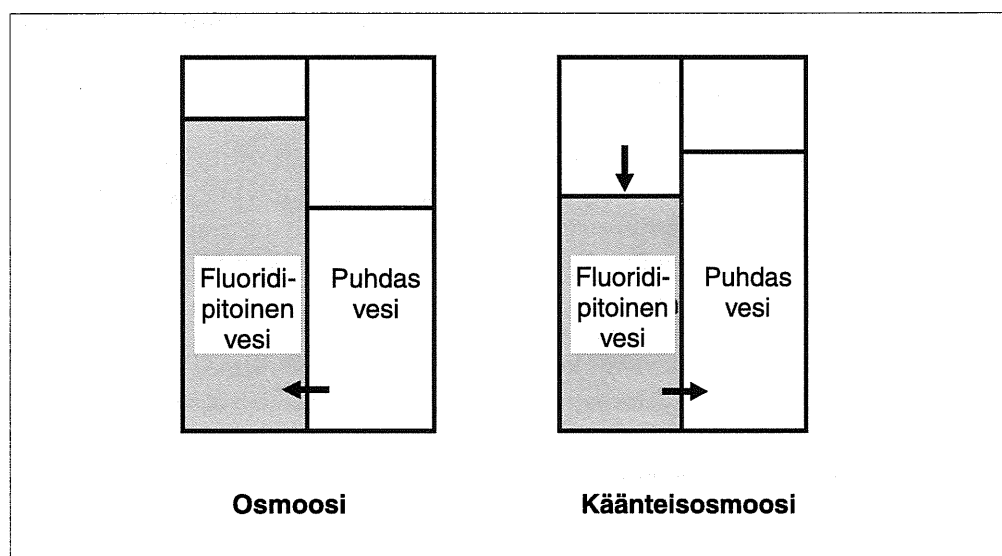
Yhtälö 28 muistuttaa yleistä kaasujen tilayhtälö. Mittaustarkkuuden puitteissa vakio  $\bar{R}$  on yhtä suuri kuin yleinen kaasuvakio R. Osmoottinen paine kasvaa liuenneitten aineitten yhteispitoisuuden ja lämpötilan suurenessa.

Osmoottisten kalvojen huokokset ovat suurempia kuin niitten pidättämien molekyylien koko. Kemmerin mukaan (1979) huokosten koko sinänsä ei selitä kalvojen erottelukykä, kuitenkin pidätyskyvyn ja huokoskoon välillä on yhteyttä. Eräänä selityksenä voisi olla valikoiva adsorptio. Liuottimet adsorboituvat kalvoihin voimakkaasti, liuenneet aineet taas heikosti. Tästä syystä kalvojen pinnalle muodostuu puhtaan liuottimen kerros, joka tunkeutuu kalvon huokosiinkin.

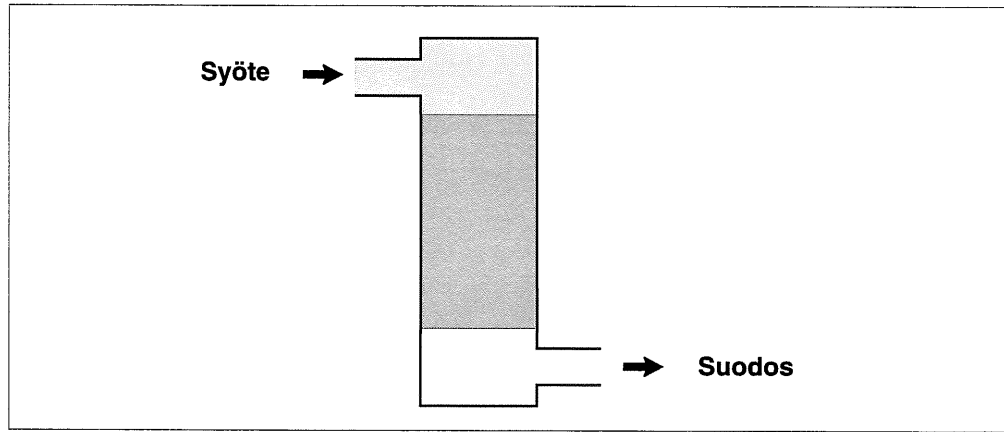
Osmoottisten kalvojen rakenne on usein polymeerien siirtymätila kiteisen ja kiinteän nesteen välillä, jossa tyhjä tila, huokonen, voi muuttaa muotoaan ja tilavuuttaan.

#### 4.2.2 Käänteisosmoosi fysikaaliskemiallisena ilmiönä

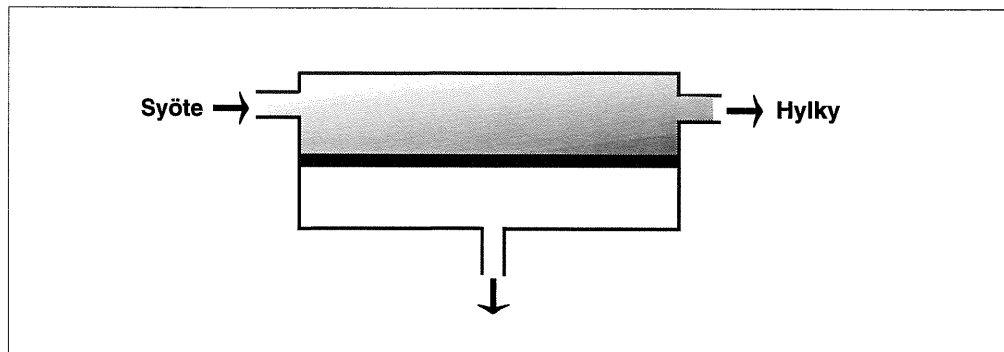
Kahden eri väkevyisen liuoksen välille syntyy paine-ero, kun osmoottinen kalvo erottaa liuokset toisistaan. Jos osmoottisessa systeemissä väkevämpään liuokseen kohdistuva ulkoinen paine on suurempi kuin liuoksen osmoottinen paine, liuotin siirtyy väkevämmästä liuoksesta laimeampaan liuokseen. Näin syntynyttä tilannetta ja prosessia kutsutaan käänteisosmoosiksi. Kuva 9 esittää kaavamaisesti osmoosia ja käänteisosmoosia.



Kuva 9. Osmoosin ja käänteisosmoosin periaate.



Kuva 10. Suodatuksen periaate.



Kuva 11. Käänteisosmoosin periaate.

Käänteisosmoosi poikkeaa ilmiönä suodatuksesta, vaikka kummassakin tapauksessa neste siirtyy väliaineen läpi. Suodatuksesta nesteestä erotetaan kiinteitä hiukkasia ja koko suodatettu liuotin kulkee suodattimen läpi, oheisen kaavakuvan 10 esittämällä tavalla. Suodatin on aika-ajoin puhdistettava suodattuneesta kiintoaineesta. Suodattimilla voidaan parhaassa tapauksessa erottaa hiukkaset, joitten tehollinen hydraulinen säde on n. 1  $\mu\text{m}$ .

Käänteisosmoosissa erotetaan liuennetta suoloja, epäorgaanisia molekyylejä ja orgaanisia yhdisteitä. Liuotin pakotetaan paineen avulla osmoottisen kalvon läpi, jolloin liuospuolella liuos konsentroituu kaavakuvan 11 esittämällä tavalla.

Käytännössä liuoksen puolelle pumpataan jatkuvasti uutta liuosta ja konsentroitunutta liuosta poistetaan, jolloin syöte on määrältään yhtä suuri kuin tuotteen ja hyllyn summa. Käänteisosmoosikalvot pidättävät ne orgaaniset aineet, joitten molekyylipaino on suurempi kuin 100. Muut molekyylit läpäisevät kalvon esteettä. Liuenneista suoloista yli 95 % jää hylkyvirtaan.

Käytännössä useimmiten kalvon kummallakin puolella on liuosta, joitten pitoisuudet ovat erilaiset. Kalvon kummallakin puolella vallitsee liuoksen pitoisuuden edellyttämä osmoottinen paine. Tekniset kalvot ovat harvoin ideaalisia, mikä merkitsee sitä, että kalvon läpi siirtyy paineen pakottamana veden ohella myös hieman liuennutta ainetta.

Käänteisosmoosissa erotetaan usein kaksi hieman toisistaan poikkeavaa prosessia, suurpaineoperaatio ja pienpaineoperaatio. Huxstepin (1981) mukaan suurpaineoperaatiossa paine-ero on suuruusluokaltaan n. 50 ... 60 bar ja pienpaineoperaatiossa n. 20 ... 30 bar. Käänteisosmoosissa tarvittava paine riippuu syöttöveden liuennettujen aineiden kokonaispitoisuudesta.



## 4.2.3 Käänteisosmoosin tekniikka

### 4.2.3.1 Peruskäsitteitä

Veden siirtyminen osmoottisen kalvon läpi riippuu paine-erosta kalvon molempien puoltien välillä, liuosten osmoottisten paineitten erosta seuraavasti (Pontius 1990):

$$F_w = c_{pw} (\Delta p - \Delta \Pi) \quad (29)$$

jossa  $F_w$  on veden virtaama kalvon pinta-alaa kohti

$c_{pw}$  on veden permeabiliteettikerroin

$\Delta p$  on hydrostaattinen paine-ero kalvon yli

$\Delta \Pi$  on osmoottinen paine-ero kalvon yli

Liuenneitten suolojen siirtyminen osmoottisen kalvon läpi riippuu konsentraatioerosta kalvon yli:

$$F_s = c_{ps} \Delta c \quad (30)$$

jossa  $F_s$  on suolojen virtaama kalvon pinta-alaa kohti

$c_{ps}$  on suolojen permeabiliteettikerroin

$\Delta c$  on suolojen konsentraatioero kalvon yli

Veden virtaama kalvon läpi sen pinta-alayksikköä kohti riippuu käytetystä paineesta. Kun liuokseen kohdistuva paine ylittää liuoksen osmoottisen paineen, vesi virtaa kalvon läpi. Suolojen virtaus kalvon läpi on kuitenkin lähes riippumaton paine-eron suuruudesta, mutta on verrannollinen suolaveden pitoisuuseroon. Sen sijaan puhtaan veden saanto riippuu käytetystä paine-erosta.

Tarvittava ylipaine on Kemmerin mukaan (1979) usein noin  $21 \text{ kg/cm}^2$ . Liuenneitten aineitten pitoisuuden muuttuessa  $100 \text{ mg/l}$  (TDS) tarvittava paine-ero muuttuu noin  $0,7 \text{ kg/cm}^2$ .

Veden prosentuaalinen saanto tuotevirrassa voidaan laskea yhtälöstä:

$$S = \frac{Q_p}{Q_f} 100 \quad (31)$$

jossa  $S$  on veden prosentuaalinen saanto

$Q_f$  on syöttövirta

$Q_p$  on tuotevirta

Mitä parempi laitoksen saantoprosentti on, sitä enemmän käyttökelpoista vettä saadaan syötteestä. Saantoprosenttiin vaikuttavat syöttöveden määrä ja kriittiset kalvoa rasittavat aineet kuten kalsiumsulfaatti, strontium- ja barium sulfaatti hylkyvirrassa.

Tarvittava syötteen määrä halutunlaatuisen veden saamiseksi, laitoksen nimelliskapasiteetti, voidaan laskea seuraavasti:

$$Q_f = \frac{c_p}{S} \quad (32)$$

jossa  $Q_f$  on nimelliskapasiteetti

$c_p$  on tuotevirran epäpuhtauden pitoisuus

$S$  on veden prosentuaalinen saanto

Kalvon läpäisseitten suolojen prosentuaalinen osuus tuotevirrassa:

$$L = \frac{c_p}{c_f} 100 \quad (33)$$

jossa  $L$  on suolojen läpäisyprosentti  
 $c_f$  on syöttövirran epäpuhtauden pitoisuus  
 $c_p$  on tuotevirran epäpuhtauden pitoisuus

Poistettujen suolojen prosentuaalinen osuus hylkyvirrassa:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} 100 \quad (34)$$

jossa  $R$  on suolojen prosenttiosuus hylkyvirrassa  
 $c_f$  on syöttövirran epäpuhtauden pitoisuus  
 $c_p$  on tuotevirran epäpuhtauden pitoisuus  
 $c_r$  on hylkyvirran epäpuhtauden pitoisuus

#### 4.2.3.2 Kalvoista

Käänteisosmoosissa käytettyjä kalvoja voidaan valmistaa monenlaisista materiaaleista, kuten selluloosan mono-, di- ja triasetaanista, polyamideista (yleensä aromaattisista polyamideista) ja polyeetteriamideista. Ohutfilmiyhdistelmäkalvoja (TFC) valmistetaan hyvin monenlaisista kalvoista. Niissä on ohuen käänteisosmoosikalvon lisäksi muista materiaaleista valmistettuja huokoisia kerroksia.

Mitä suurempi selluloosa-asetaattikalvojen asetyyliryhmien määrä on, sitä tehokkaammin ne ohjaavat suoloja hylkyvirtaan ja sitä pienempi on veden virtaama kalvon pinta-alayksikköä kohti. Selluloosa-asetaattikalvot ovat yleensä muita halvempia ja sietävät jonkin verran kloridia, mutta niillä on kuitenkin ongelmallisia haittapuolia. Ne hydrolysoituvat helposti ja ne ovat alttiita biologiselle vaurioitumiselle. Niillä on myöskin taipumus hydrolysoitua etikkahapoksi ja selluloosaksi. Hajaantuminen voi tapahtua nopeastikin hyvin happamissa ja emäksisissä olosuhteissa. Reaktio kiihtyy, jos syöttöveden lämpötila on korkea. Kalvojen käytön sopivin pH-alue on 5:stä 6:een. Useimmiten on käytettävä syöttöveden pH:n säätöä.

Polyamidikalvot ja ohutkalvoyhdistelmät voivat vaurioitua, jos syöttöveden kloridipitoisuus on suuri tai jos vedessä on muita hapettavia yhdisteitä. Biologista toimintaa vastaan ne ovat kestäviä. Nämä kalvot ovat kestäviä hydrolysoitumista vastaa pH-alueella 4–11.

Käänteisosmoosissa käytetyt paineet rasittavat kalvoja, samoin vedessä olevat kiinteät ja liuenneet epäpuhtaudet. Niissä esiintyy muitten rakennemateriaalien tavoin väsymistä ja ikääntyessään ne voivat rikkoontua. Aluksi niihin muodostuu pullistumia, jolloin niitten huokoinen rakenne muuttuu ja ne voivat alkaa läpäistä liuenneita aineita entistä enemmän. Materiaalin väsyminen riippuu käytetystä paineesta ja käsiteltävän veden kemiallisesta ja fysikaalisesta koostumuksesta.

Kalvojen huokoisuus voi muuttua muun muassa vedessä olevien kolloidisten aineitten, orgaanisten yhdisteitten, hienojakoisen saven, metallioksidien ja silikaattien vuoksi. Huokosten täyttyminen havaitaan siitä, että saman tuoton

saavuttamiseksi tarvitaan entistä suurempi paine-ero. Jos vedessä on tämänkaltaisia haitallisia aineita, joudutaan harkitsemaan laitoksen huuhtelun ja siinä käytettyjen kemikaalien lisäksi syöttöveden sopivaa esikäsittelyä.

Kalvojen ominaisuudet poikkeavat toisistaan käyttötarkoituksen mukaan. Eri valmistajien kalvot toimivat eri tavalla ja tehokkuudella, vaikka ne olisikin suunniteltu samaa käyttötarkoitusta varten. Juomaveden valmistukseen käytetyissä laitoksissa eri aineitten poistotehokkuus voidaan jaotella seuraavasti (Huxstep ja Sorg, 1987):

Erinomainen poistoteho ( > 95 % )

As<sup>5+</sup>, Ca, Cd, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cu, Pb, Mo, Na, Ra, Se<sup>4+</sup>, Se<sup>6+</sup>, U, kovuus, TDS

Hyvä poistoteho ( 85–95 % )

F, Cl, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>

Huono poistoteho ( < 85% )

As<sup>3+</sup>, Hg<sup>+</sup>

Eri kalvojen välillä on merkittäviä eroja erityisesti seuraavien aineitten suhteen: As<sup>3+</sup>, Hg<sup>+</sup>, F ja NO<sub>3</sub>.

Huxstep ja Sorg (1987) ovat vertailleet Kaliforniassa muutamia käänteisosmoosikalvoja, joitten tehokkuus osoittautui hyvin erilaiseksi. Tutkimuksen fluoridin suhteen tulokset olivat taulukon 5 mukaiset.

Taulukko 5. Muutamien käänteisosmoosikalvojen fluoridin pidätys.(Huxstep ja Sorg, 1987)

Valmistaja ja tyyppi	keskimääräinen saanto, %	pH
Toray, SC 3100	90	5.8
Filmtec, BW 30-4021	83	6.8
DOW, RO-5K	91	6.3
Dupont, B9 model 0440	92	6.2
Hydranautics, P/N 4040-LSY-IFCI	98	5.9

#### 4.2.3.3 Käänteisosmoosilaitteiston valinta

Erilaisiin käyttötarkoituksiin on kehitetty erilaisia käänteisosmoosikalvoja sekä laitteistoja. Käänteisosmoosilaitoksissa tarvitaan voimakkaita pumppuja riittävän paine-eron kehittämiseksi. Tehokkaitten pumppujen tehontarve on suuri. Van't Hoffin lain mukaan tarvittava paine-ero riippuu syöttöveden epäpuhtauksien pitoisuudesta (Lauseke 26 kohdassa 4.2.1). Silloin myös tehon tarve riippuu liuenneitten aineitten pitoisuudesta. Jos raakavedestä tarvitsee poistaa vain vähän epäpuhtauksia, voidaan valita sellainen käänteisosmoosin muunnos, joka poistaa syötteestä vain osan syötteen epäpuhtauksista, tarvittava paine-ero ja energian tarve pienenee ja laitoksen taloudellisuus paranee.

Mahdollisimman taloudellisen laitoksen valitsemiseksi raakavedestä pitää tuntea joukko parametreja mieluiten pitkäähköltä ajanjaksolta. Useimmiten koe-pumppauksen yhteydessä vedestä analysoidaan joukko parametreja. Jos vedessä on fluoridia, eräs mahdollisuus fluoridiongelman ratkaisemiseksi on käänteisosmoosi. Mahdollisimman oikean laitoksen valitsemiseksi on vedestä analysoitava Pontiuksen (1990) taulukossa 6 esitetyt parametrit.

Taulukko 6. Käänteisosmoosilaitoksen valinnassa tarvittavat parametrit.

kalsium	kokonaiskovuus
magnesium	kokonaisalkaliniteetti
kalium	hiilidioksidi
mangaani	bikarbonaatti
natrium	sulfaatti
rauta	kloridi
barium	fluoridi
strontium	nitraatti
hydroksidi	ammonium
pH	fosfaatti
johdotkyky	liukoinen pii
lämpötila	liukenematon pii
jäännöskloori	vetysulfaatti
väriluku	siltti-indeksi
TDS	suspendoitunut kiintoaine
bakteerit	sameus

#### 4.2.3.4 Syöttöveden esikäsittely

Kalvojen taloudellisen käytön kannalta on tärkeä kiinnittää huomiota syöttöveden esikäsittelyyn. Likaantuneitten kalvojen puhdistus on erittäin vaikeata. Kemmerin mukaan (1979) lähes aina tarvitaan jonkinlainen esikäsittely kalvojen likaantumisen välttämiseksi. Kalvojen likaantumista voidaan mitata likaindeksillä, joka määritellään seuraavasti:

$$FI = 6,7 \frac{t_{15} - t_0}{t_{15}} \quad (35)$$

jossa FI on likaindeksi (Fouling Index)

$t_0$  on se aika, joka kuluu 100 ml suodatukseen kokeen alkutilanteessa

$t_{15}$  on se aika, joka kuluu 100 ml suodatukseen 15 minuutin kuluttua kokeen alusta

Yhtälön 35 avulla lasketun likaindeksin tulisi olla pienempi kuin 3, jotta käänteisosmoosikalvojen taloudellinen käyttöikä saavutettaisiin.

Sameus ja suspendoitunut kiintoaine saattaa tukkia käänteisosmoosikalvot. Pontiuksen (1990) mukaan joissakin tapauksissa käänteisosmoosilaitos pitää varustaa sameuden säätölaitteistolla, joka pysäyttää laitteen toiminnan, jos sameus kasvaa liian suureksi. Laitteiston toimittaja asentaa laitokseen tarvittavan säätöjärjestelmän, jos syöttöveden sameus on liian suuri.

Saven ja siltin partikkelit voivat tukkia käänteisosmoosikalvon. Syöttöveden siltti-indeksi (SDI) tulee mitata ajoittain kolloidisten aineitten haittojen välttämiseksi. Kalvon tyypistä ja rakenteesta riippuen suurin sallittu SDI voi vaihdella välillä 3–5.

Syöttövedessä oleva kalsium- ja magnesiumkarbonaatti vaikuttaa kalvoihin haitallisesti. Ne saattavat aiheuttaa esimerkiksi kalvojen pinnan rapautumista. Rikkihapon avulla karbonaattien haittavaikutukset voidaan estää. Syöttöveden pH:n säätö riittävän happamaksi kalvojen toiminnan varmistamiseksi johtaa tuoteveden pH:n säätötarpeeseen. Kemikaalien lisäys aiheuttaa saostumista, mikä poistetaan syöttövedestä suodattimien avulla.

Sulfaattien poistaminen syöttövedestä on karbonaattien poistoa monimutkaisempi toimenpide. Kalsium-, barium ja strontiumsulfaatit voivat aiheuttaa ongelmia käsiteltäessä suolapitoisia vesiä. Näitten aineitten suhteen on oltava erityisen huolellinen, jotta voidaan varmistaa se, ettei ylitetä liukoisuusrajoja. Lisäämällä syöttövedeen natriumheksametyylifosfaattia voidaan varmistaa sulfaattien saostuminen. Reagenssi lisätään syöttövedeen happolisäyksen jälkeen ennen suodatusta. Syötön määrä on yleensä 5–10 mg/l.

Käänteisosmoosin syöttövesi on yleensä suodatettava. Suodattimilla pyritään poistamaan kaikki 5 µm:ä suuremmat hiukkaset. Kasettisuodattimien käyttö helpottaa suodattimien huoltoa: Kasetti voidaan helposti vaihtaa uuteen, kun suodattimen painehäviö nousee 100 kPa:han.

Syöttöveden orgaanisen aineen pitoisuus ja biologinen aktiivisuus tulee ottaa huomioon laitoksen suunnittelussa. Näitä aineita esiintyy pintavesissä huomattavasti useammin kuin pohjavesissä. Nämä aineet vaikuttavat kalvojen vedenläpäisykykyyn. Käänteisosmoosikalvojen kannalta orgaanisen hiilen kokonaismäärä ei saa ylittää 20 mg/l. Vedessä esiintyvät mikrobit voidaan poistaa tavalliseen tapaan, mutta käsittelymenetelmää valittaessa on otettava huomioon käytettyjen käänteisosmoosikalvojen kemiallinen kestävyys tavallisimpia desinfiointiaineita valittaessa. Kloorin käyttö voi olla ongelmallista eräitten kalvojen kannalta, samoin myös otsonin käyttö.

#### 4.2.3.5 Tuotetun veden jälkikäsittely

Käänteisosmoosilaitoksen tuoteveden laadun tarkkailu hoidetaan samalla tavalla kuin muidenkin talousvesilaitosten tuotetarkkailu. Liuenneet kaasut läpäisevät helposti osmoottiset kalvot ja tuotteeseen voi siksi rikastua hiilidioksidia ja rikkivetyä, jotka on poistettava vedestä ennen sen pumppaamista verkostoon. Hiilidioksidin säätö vaikuttaa myös veden happamuuteen. Rikkivedyn poisto vähentää veden hajuhaittoja. Ennen verkostoon syöttöä veden pH pitää säätää halutuksi.

Käänteisosmoosikalvot läpäisevät bakteereja ja muita orgaanisia aineita yleensä huonosti ja verkostoon syötettävän veden desinfiointitarve vähenee.

#### 4.2.3.6 Laitoksen huolto

Käänteisosmoosilaitosten olennainen osa on kalvojen huoltoon tarvittava laitteisto. Syötteessä olevat epäpuhtaudet heikentävät kalvojen toimintakapasiteettia vähitellen.

Laitoksen huollossa tarvittavat kemikaalit riippuvat käytetyistä kalvoista ja kalvomateriaaleista. Laitoksen toimittaja suosittelee tai myy puhdistuksessa tarvittavat kemikaalit. Laitoksen toimitukseen kuuluu myös huoltoon tarvittavat ohjeet. Tavallisesti laitos on täysin automatisoitu, jolloin tärkeimmäksi huoltotoimenpiteeksi jää kemikaaleista huolehtiminen ja laitoksen toiminnan tarkkailu sekä mittausarvojen vertaaminen annettuihin ohjearvoihin huolellista kirjanpitoa unohtamatta.

### 4.2.4 Muita kalvotekniikoita

Erittäin pienten partikkeleitten ja liuenneitten aineitten erottamiseksi on kehitetty myös muita kalvotekniikoita. Eri kalvojen valmistajat käyttävät omista tuotteisiinsa perustuvista ratkaisusta erilaisia nimityksiä ja määreitä. Tässä yhteydessä mainittakoon ultrasuodatus ja nanosuodatus.

#### 4.2.4.1 Ultrasuodatus

Ultrasuodatuksella voidaan poistaa partikkelit, joitten koko on n. 20–1000 Å. Liuenneet suolat ja pienet molekyylit kulkevat kalvon lävitse tuotevirtaan. Kolloidit, proteiinit, mikrobiologiset saasteet ja suurimolekyyliset orgaaniset aineet poistuvat ultrasuodattimen hylkyvirran mukana.

#### 4.2.4.2 Nanosuodatus

Nanosuodatuksella voidaan erottaa 1 nm:ä suuremmat partikkelit hylkyvirtaan. (Nimi johtuu tästä.) Orgaaniset aineet, joitten molekyylipaino on suurempi kuin 400, jäävät hylkyvirtaan. Liuenneista suoloista voidaan erottaa 20–80 % eri ioni- en luonteesta riippuen. Menetelmässä tarvitaan 3,5 ... 16 barin paine.

### 4.3 Muista menetelmistä

Edellä on kuvattu vesilaitosten kannalta kahta keskeisintä fluoridinhoistomene- telmää, joista käänteisosmoosi vaikuttaa edullisemmalla nopeasti kehittyvän tek- niikkansa ansiosta. Fluoridin poistoon on kehitetty myös useita muita menetel- miä, jotka voivat olla joissakin tapauksissa käyttökelpoisia paikallisten olosuh- teitten vuoksi (Hendrickson ja Vik, 1984) . Mjanger (1988) ja Singano (1991) ovat kuvanneet polyaluminiumkloridin käyttöä fluoridin poistamiseksi talousvedestä.

#### 4.3.1 Saostus

Fluoridi voidaan poistaa talousvedestä saostamalla se alumiinin yhdisteillä. Käy- tännössä lienevät alumiinisulfaatti ja polyaluminiumkloridi käyttökelpoisim- pia. Alumiinisulfaatit muodostavat veteen joutuessaan erilaisia hydrolyysituottei- ta ja -oksidoja. Näistä muodostuu alumiinihydroksidiflokkia, johon fluoridi ta- kertuu. Alumiinisulfaattien tehokkuus perustuu  $Al^{3+}$ -ionin voimakkaaseen sähköi- seen varaukseen.

Polyaluminiumkloridi (PAC) on polymeroidun alumiinioksidin moniytiminen kompleksi-ioni, jossa kloridi on anionisena osana. Mjanger (1988) mainitsee sen yleiseksi kaavaksi  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ . PAC on n. 10 ... 20 % alumiinia sisältävä neste, jonka jäätymispiste on -10 ... -30 °C valmistuksesta riippuen. Kemira OY on kokeil- lut eri PAC- valmisteita useilla Suomen paikkakunnilla fluoridiongelman ratkai- semiseksi. Kantolan (1996) mukaan fluoridiongelma on ratkaistavissa PAC:n avul- la, mutta kussakin tapauksessa on tehtävä riittävän kattavat kenttäkokeet oikean annostuksen löytämiseksi. Fluoridin poiston tehokkuuteen pH on keskeinen tekijä yhdessä PAC-annostuksen kanssa. Säätämällä pH sopivaksi, saadaan kun- nollinen flokki ja fluoridin sitoutuminen PAC:in tehokkaaksi. Kemikaalin tarve on eräissä alustavissa kokeissa ollut 50 ... 100 mg/l fluoridin poiston osalta. Muista syistä johtuen sitä voidaan tarvita enemmänkin. Näitten kokeitten valossa näyt- täisi siltä, että suhde mg F<sup>-</sup> / mg PAC on 0,05 ... 0,2. PAC muodostaa hyvän flo- kin, kun pH on välillä 6–8. Singano (1991) on tehnyt sarjan kokeita sellaisella vedellä, jossa oli fluoridia noin 20 mg/l (Tansania). Kokeissa saatiin kunnollinen flokki pienellä PAC-lisäyksellä, mutta flokin muodostuminen näytti olevan vai- keasti hallittavissa. Lisäämällä PAC:n määrää ja käyttämällä sen lisäksi magne- siumoksidia saatiin helposti käsiteltävä flokki.

Fluoridin poisto talousvedestä alumiinisulfaatin avulla on teknisesti samanlainen kuin sameuden poisto, mutta kemikaaliannostus on suurempi. Hendrickson ja Vik (1984) mukaan alumiinisulfaattia tarvitaan 350 mg/l alentamaan veden fluoridipitoisuus 3,6 mg/l:sta 1 mg/l:ksi. Wu ja Nitya (1979) mainitsevat alumiinisulfaatin tarpeeksi 225 mg/l, kun fuoridipitoisuus alennetaan pitoisuudesta 3,6 mg/l pitoisuteen 0,25 mg/l veden pH:n ollessa 6,5 ... 7,5. Barbier ja Mazounie (1984) mainitsevat alumiinisulfaatin tarpeeksi 250 mg/l, kun syöttöveden fluoridipitoisuus on 3 mg/l ja tuotetun veden fluoridipitoisuus on 1 mg/l. Kantola (1996) mukaan alumiinisulfaattia tarvitaan 50 ... 85 mg/l alentamaan fluridipitoisuus 2,8 mg/l:sta 1,5 mg/l:aan pH:n ollessa 6,5 ... 6,7. Sorg (1978) mainitsee tarvittavan 250 mg alumiinisulfaattia alentamaan pohjaveden fluoridipitoisuus 3,6 mg/l:sta 1,5 mg/l:ksi ja 350 mg alumiinisulfaattia, jos veden fluoridipitoisuudeksi halutaan 1 mg/l. Kaikki tutkijat ovat maininneet, että annostuksen määrään vaikuttavat myös kunkin raakaveden muut alumiinisulfaattia kuluttavat komponentit. Menetelmän haittana voidaan pitää suuria jätemääriä, joitten käsittely saattaa muodostua ongelmalliseksi. Menetelmää voidaan harkita, jos alumiinisulfaattia täytyy käyttää sameuden ja värin poistamiseksi.

# 5

## Suomessa toimivat fluoridinpoistoyksiköt

Suomessa on toistaiseksi toteutettu vain kaksi talousvedestä liiallista fluoridia poistavaa laitosta. Toinen on Luumäen kunnassa Jurvalan vedenottamolla ja toinen Suomenniemen kunnan kirkonkylän vedenottamolla. Molemmat ovat käänteisosmoosilaitoksia.

Luumäen laitos on otettu käyttöön vuoden 1993 alussa ja sen mitoitustuotto on 120 m<sup>3</sup>/d. Siitä otetaan talousvettä noin 70 ... 100 m<sup>3</sup>/d. Ottamon raakavedessä on fluoridia noin 1,7 mg/l ja kloridia 41 mg/l. Verkostoon pumpattavasta vedestä noin puolet käsitellään käänteisosmoosilaitteistolla. Laadun valvonnan mukaan sekoitussuhdetta vaihdellaan niin, että verkostoon pumpattava vesi täyttää laatuvaatimukset. Käänteisosmoosilaitteiston syöttövedestä saadaan 70 ... 80 % sekoitukseen sopivaa vettä.

Laitoksen käyttövarmuus on ollut kunnaninsinööri Jukka Jääskeläisen mielestä erittäin hyvä. Kun laitos otettiin käyttöön, varauduttiin käänteisosmoosikalvojen vaihtoon 2–3 käyttövuoden jälkeen, mutta toistaiseksi kalvoja ei ole tarvinnut vaihtaa.

Suomenniemen käänteisosmoosiyksikkö on otettu käyttöön vuoden 1996 lopulla. Laitos tuottaa 25 ... 30 m<sup>3</sup>/d talousvettä, jonka fluoridi pitoisuutena on pidetty 1,2 mg/l. Raakaveden fluoridipitoisuus on 3,2 mg/l. Sen saatavuudessa ei ole mitään ongelmia akviferin runsaan tuottoisuuden johdosta. Siksi laitosta on käytetty siten, että syöttövedestä on saatu puolet kunnollista talousvettä ja puolet on ohjattu hylkyvedeksi. Kunnan rakennusmestarin Kari Mankkisen mukaan käyttö on yllättävän helppoa.



## Kustannuksista

Fluoridinpoistolaitosten kustannusten arviointi on erittäin hankala tehtävä, koska Suomessa on toiminnassa vain pieniä käänteisosmoosilaitoksia, jotka käsittelevät pääasiassa merivettä. Aktivoituun alumiinioksidiin perustuvia laitoksia ei ole yhtään. Tässä yhteydessä kustannusten tarkka analysointi on jätetty pois, koska niitten laskemiseksi ei ole käytettävissä tarkkoja laitesuunnitelmia.

Kustannusten arvioinnissa tulisi ottaa huomioon kunkin laitoksen tarvitsema raakaveden esikäsittely. Se edellyttäisi kuitenkin jokaisen fluoridipitoisen kaivon tutkimista useitten eri parametrien osalta. Käänteisosmoosi- ja alumina-laitoksen edellyttämä esikäsittely poikkeavat kuitenkin toisistaan jonkin verran, jolloin sen edellyttämän laitteiston kapasiteetin ja menetelmän arviointi on ratkaistava kussakin tapauksessa erikseen. Tässä esityksessä on pitäydytty vain peruslaitteiston kustannuksiin.

### 6.1 Käänteisosmoosilaitoksen kustannukset

Käänteisosmoosilaitosten osalta eräältä toimittajalta pyydettiin tarjoukset kolmesta eri kokoisesta laitteistosta. Niitten kapasiteetit oli valittu siten, että ne soveltuisivat suurimpaan osaan niistä vedenottamoista, joissa fluoridi on ongelmana.

Niitten vedenottamoitten, joilla on fluoridiongelma, valittiin kolme kokoluokkaa ja kaksi eri fluoridipitoisuutta. Sopiviksi laskentatuotoiksi valittiin 100, 400 ja 800 m<sup>3</sup>/d ja fluoridin pitoisuuksiksi valittiin 2 ja 3 mg/l. Raakavedeksi valittiin hyvänlaatuisen pohjavesi, jonka SDI-arvo on alle 3, permanganaattikulutus pienempi kuin 10 mg ja sameus alle 0,5 FTU. Laskennassa otettiin huomioon käänteisosmoosilaitte ja sen edellyttämä tilaelementti. Laitteiston toimittajan ilmoituksen mukaan laadittiin seuraava taulukko

Taulukko 7. Käänteisosmoosilaitoksen hinnat mk.

Virtaama m <sup>3</sup> /d	Fluoridipitoisuus mg/l	
	2	3
100	250 000	350 000
400	500 000	800 000
800	800 000	1 400 000

Pienimmät (100 m<sup>3</sup>/d) laitteet ovat hyvin pieniä kooltaan ja joissakin tapauksissa ne voidaan sijoittaa jo olemassa oleviin rakennuksiin. Tällöin toimittajan ilmoituksen mukaan hinnasta voidaan vähentää noin 50 000 mk. Jos raakavesi edellyttää esikäsittelyä esimerkiksi suuren humuspitoisuuden vuoksi (permanganaattikulutus yli 10 mg), laitoksen hinta nousee 1,3 ... 1,5-kertaiseksi.

Käänteisosmoosilaitoksissa tarvitaan korkeita paineita ja korkeapainepumpujen energian kulutus voi olla huomattavan suuri (Pontius 1990). Joissakin tapauksissa merivettä käytettäessä energian talteenotto saattaa tulla kysymykseen. Fluoridin poistossa tarvitaan kuitenkin pieniä paine-eroja meriveteen verrattu-

na ja paineenalennusturbiinien käyttö ei ole taloudellisesti perusteltua. Luumäen laitoksessa käytetään alle 15 barin painetta.

Suomenniemeltä saatujen käyttökokemusten mukaan energian tarve on n. 1,1 ... 1,2 kWh tuotettua talousvesikuutiometriä kohti. Luumäellä energian tarve tuotettua vesikuutiometriä kohti on hieman suurempi: n. 1,5 kWh. Luumäellä fluoridin lisäksi talousvedestä poistetaan pohjaveteen joutunutta tiesuolaa. Samoin raakavedestä 'puristetaan' 70 ... 80 % talousvettä kun taas Suomenniemellä vain noin puolet pumpatusta raakavedestä.

## 6.2 Adsorptiolaitos

Adsorptioon perustuvia fluoridinpoistolaitoksia Suomessa ei ole rakennettu. Laitteistojen hintojen arviointi on siksi erittäin vaikeaa. Adsorptioreaktori on kuitenkin rakenteeltaan melko lähellä muita veden käsittelyssä käytettyjä laitteita, esimerkiksi DynoSand-laitteita. Adsorbenttien regenerointi vaatii tarkkaa laboratoriossa tapahtuvaa seurantaa ja siksi työn osuus pienillä laitoksilla voi muodostua tuotettua talousvettä kohti hyvin suureksi. Adsorptiolaitokset soveltuvat sen vuoksi suurehkoihin laitoksiin ja siksi arvioinnin perustaksi valittiin laitokset, joitten vuorokausituotto on 600 ja 800 m<sup>3</sup> talousvettä. DynaSand- mallistosta molempiin tapauksiin soveltuisi ratkaisu, jossa yhtäaikaisessa käytössä olisi kaksi 3 m<sup>3</sup>:n laitetta. Kun otetaan huomioon se, että adsorbentti on regeneroitava ajoittain, tarvitaan kolme yksikköä. Laitteen rakennetta on muutettu korvaamalla kartiopohja seularakenteella. Yhden tällaisen laitteen hinta on 120 000 mk ja tarvittavien reaktoreitten yhteishinta olisi 360 000 mk.

Regenerointia varten tarvittun rikkihappo- ja lipeäsäiliöt, joitten koko kannattaa olla 20 m<sup>3</sup>, jolloin kemikaalit voidaan tuoda tankki autoilla. Rikkihapposäiliön hinta on 100 000 mk ja lipeäsäiliön 80 000 mk. Laimeille liuoksille tarvitaan yhteensä neljä pientä säiliötä, joitten yhteishinnaksi voitaneen arvioida 80 000 mk. Kemikaalien annostelupumppuja tarvitaan 6 kpl yhteishinnaltaan 75 000 mk. Putkistoasennuksiin voidaan arvioida tarvittavan 100 000 mk. Kun mukaan lasketaan välttämättömät apulaitteet ja suunnittelukustannukset, laitteiston yhteishinnaksi voidaan arvioida 900 000 mk.

Jos adsorbentti voitaisiin ostaa suurissa erissä eli yhden kontin eränä (12,8 t) Alcan AA 400 G Activated Aluminaa (Bang & Bensomer Oy), hinta olisi Helsingin satamassa noin 9300 mk/t. Laitoksessa, jonka vuorokausituotto on 800 m<sup>3</sup>, tarvitaan noin 4 t aluminaa, josta vuodessa huuhtoutuu pois noin 400 kg.

## 6.3 Kemikaalikustannuksista

Saostuksessa tarvittavien kemikaalien hinnat riippuvat kuljetusmatkasta ja erän koosta (Kemira Oy). Aluminiumsulfaatin hinta on noin 1,5 mk/kg kun voidaan käyttää irtotavaraa; 800 l:n konteissa toimitettuna hinnaksi tulee noin 3 mk/kg. Polyaluminiumkloridien hinnat ovat vastaavasti 1,5 mk/l ja 3 mk/l. Polyaluminiumkloridien eri kauppalaatujen välillä voi olla pieniä eroja.

Saostusmenetelmien kustannuksiin vaikuttaa oleellisesti kunkin akviferin erityisolosuhteet: paljonko kemikaaleja tarvitaan ja millaisiksi muodostuvat jäteenkäsittelykustannukset eri laitoksilla.

Kokeellisen tutkimuksen (Kantola, 1996) mukaan alumiinisulfatin kulutus on n. 70 g/m<sup>3</sup> ja polyaluminiumkloridin tarve on n. 65 ml/m<sup>3</sup>, kun fluoridipitoisuus on 2,8 mg/l. Jos ottamon vesimäärä on 200 ... 300 m<sup>3</sup>/d ja käytetään konttitaravaa, aluminiumsulfaatin kustannukset ovat n. 0,2 ... 0,25 mk/m<sup>3</sup> ja polyaluminiumkloridia käytettäessä n. 0,19 ... 0,23 mk/m<sup>3</sup>.

## Fluoridijätteen käsittely

Fluoridi konsentroituu käänteisosmoosin hylkylinjaan ja alumiinioksidin regenerointiliuokseen. Saostusmenetelmissä syntyy fluoripitoisia lietteitä. Happamuuden säädössä käytetään hyvin laimeita emäs- ja happoliuoksia, joitten neutralointi on yksinkertaista.

Fluoridi kuitenkin väkevöityy edellä kuvatuissa menetelmissä ja konsentraatin hävittämisestä tulee huolehtia. Kirjallisuudessa on kuitenkin hyvin vähän käsitelty fluoridijätteen hävittämistä. Rubel ja Woodsley (1979) kuvauksen mukaan huuhteluvedet voidaan palauttaa pohjaveteen, regenerointiliuokset voidaan pH-säädön jälkeen paikalliset säädökset huomioonottaen johtaa jätevesiverkostoon. Aktivoidun alumiinioksidin regenerointiliuoksen fluoridipitoisuus on noin 200 ... 500 mg/l ja sen määrä on noin 4 ... 10 % käsitellyn veden määrästä (Schoeman ja MacLeod, 1986).

Käänteisosmoosia käytettäessä hylkyveden fluoridipitoisuus on sekä Luumäellä että Suomenniemellä 5 ... 6 mg/l, joka on vain hieman suurempi kuin Yhdysvaltain suurin sallittu talousveden fluoridipitoisuus 4 mg/l (Tuomisto 1993). Kummassakin laitoksessa jäteongelma on ratkaistu jäteveden laimennuksella.

Adsorptiomenetelmässä muodostuva erittäin fluoripitoinen jäteliuos voidaan saostaa esimerkiksi magnesiumipitoisella kalkilla. Tämä ja saostusmenetelmillä muodostunut jäte voidaan tiivistää suodattamalla tai sentrifugoimalla kaatopaikkakelpoiseksi jätteeksi. Jätteen käsittelyn laajuus tulee selvittää tapauskohtaisesti.

Ongelman merkitystä voidaan arvioida vertaamalla fluoridipitoisen talousveden määrää Suomenlahden vesimäärään ja erityisesti Kymijoen virtaamaa sen osuuteen meren vesimäärästä. Suomenlahden vedestä ei ole mitattu fluoridipitoisuutta. Valtamerien fluoridipitoisuus on Chopin et al. (1979) mukaan noin 1,32 mg/l, natriumpitoisuus on 12000 mg/l ja kloridipitoisuus on 19400 mg/l. Itäisen Suomenlahden NaCl-pitoisuus on 4,3 ‰, mikä vastaa likimain 4300 mg/l (Pitkänen et al. 1993). Natriumkloridipitoisuudesta laskettu Suomenlahden natriumpitoisuus on noin 1690 mg/l ja kloridipitoisuus 2600 mg/l. Jos voidaan olettaa, että Itämeren suolaisuus johtuu pääasiassa Atlantin veden ajoittaisesta virtauksesta Itämereen, voidaan mainittujen tietojen perusteella laskea itäisen Suomenlahden fluoridipitoisuudeksi noin 0,18 mg/l. Näin laskettu Suomenlahden fluoridipitoisuus on karkea arvio, jota kuitenkin voidaan pitää suuntaa antavana.

Suomen talousvesien fluoridiongelma keskittyy pääasiassa Kymijoen alueelle. Suomen kaikkien fluoridiongelmaisten vesilaitosten virtaama on noin 38000 m<sup>3</sup>/d, mikä on hieman alle 0,5 m<sup>3</sup>/s. (Tossavainen, 1996). Suurin näissä laitoksissa tavattu fluoridipitoisuus on 4,1 g/m<sup>3</sup>. Vesilaitosten virtaama 0,5 m<sup>3</sup>/s on hyvin pieni verrattuna Kymijoen keskivirtaamaan, joka oli 371 m<sup>3</sup>/s vuosina 1986-1990 (Pitkänen, 1994). Jos kaikissa fluoridipitoisissa talousvesissä olisi fluoridia 4,1 mg/l ja se sekoittuisi Kymijokeen, sen fluoridipitoisuus lisääntyisi 0,006 mg/l.

Kun arvioidaan fluoridin aiheuttamia haittoja luonnon vesiin, sitä voidaan verrata kloridin vastaaviin haittoihin. Tuomiston (1993) mukaan fluoridin äkillinen myrkytys edellyttää kymmenien milligrammojen annostusta henkilön painokiloa kohti, pitkäaikaismyrkytys edellyttää veden fluoridipitoisuutta 100 ... 200 mg/l. Sen vaikutus eliöitten luustoon on kuitenkin muistettava. Fluori ei ole ravinne kuten fosfori ja typpi, eikä se liioin aiheuta hapenkulutusta.

# Kirjallisuus

- Barbier, J. P., Mazounie, P. 1984. Fluoride Removal Methods - Filtration through Activated Alumina: A Recommended Tehnique. Water Supply 2(3-4 Safa Water SII), p. SS8/1 - SS8/9
- Bishop, P. L., Sansoucy, G. 1978. Fluoride Removal From Drinking Water by Fluidized Activated Alumina Adsorption. Journal American Water Works Association, vol. 70, no.10, p. 554-559
- Blonski, S., Garofalini, St. H. 1994. Stabilization of *gamma*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces by Additives: Insights from Computer Simulation. Catalysis Letters, vol. 25, p. 325-336
- Choi, W-W., Chen, Y. 1979. The removal of fluoride from waters by adsorption. J.Am. Water Works Assoc., vol. 71, p. 562-570.
- Clifford, D. A., Matson, J. V., Kennedy, R. 1978. Activated Alumina: Rediscovered "Adsorbent" for Fluoride, Humic Acids and Ailica. Indutrial Water Engineering, vol. 15, no. 7, p. 6-12.
- Fleming, H. L. 1986. Application of aluminas in water treatment. Environmental Progress, vol. 5, no. 3, p. 159-166.
- Gamble, D. H., Biggin, C. M. 1987. Groundwater supply and advanced water treatment in Oman. Journal of the Institution of Water Engineers and Scientsts JIWSDI, vol. 41, no. 1, p. 55-74.
- Glossary of Terms, Water Quality Association, 1995; <http://www.wqa.org/WQIS/Glossary/GlossHome.html>
- Hao, O. J. Huang, C. P. 1986. Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. Journal of environmental engineering (ASCE) JOEEDU, vol. 112, no. 6, p.1054-1069.
- Hendrickson, Kr., Vik, E. A. 1984. Adsorption in water treatment: fluoride removal. VA-6/84 Norwegian Institute for Water Recherch; VA-rapport,1984,06, NIVA-rapport/nors instituttet for vannforskning; FP-83828
- Huxstep, M. R. 1981. Inorganic Contaminant Removal from Drinking Water by Reverse Osmosis. U.S. National Technical Information Service, Springfield, Va., Report No. PB81-224420, EPA-600/2-81.
- Huxstep, M. R., Sorg, T. J. 1987. Reverse Osmosis Treatment to Remove Inorganic Contaminations from Drinking Water", U.S. Department of Commerce National Technical Information Service, Srinfield, VA, PB88-147780, EPA/600/2-87/109
- Kantola, E., 1996. Henkilökohtainen tiedonanto, Kemira Chemicals Oy, Oulun tutkimuskeskus.
- Keinath, T. 1987. Defluoridation of Black Creek Aquifer Waters. Technical Completion Raport G1251-03, South Carolina Water Resources Research Institute.
- Kemmer, F. N. 1979. The NALCO Water Handbook, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Korkka-Niemi, K., Sipilä, A. Hatva, T. Hiisvirta, L., Lahti, K., Alftan, G. 1993. Valtakunnallinen kaivovesitutkimus, Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja - sarja A, 146 2/93. ISBN 951-47-7567-8
- Lake, R. L. 1988. Activated alumina for PUO/POE removal of fluoride and arsenic. Conference on Point-of-Use treatment of drinking water. Report No. EPA/9-88/012, p. 88-89
- Mjangara, H. 1988. Excess Fluoride in Potable Water in Tanzania and the Defluoridation Tehnology with Emphasis on the Use of Polyaluminium Chloride and Magnesite. Tampereen teknillinen korkeakoulu.
- Peuraniemi, P., Laine, E. 1997. Menetelmä ja laite fluoridin poistamiseksi vedestä. Patenttijulkaisu FI 101375 B.

- Pitkänen, H. 1994. Eutrophication of the Finnish coastal waters: Origin, fate and effects of riverine nutrient fluxes. National Board of Waters and Environment, Finland. Publications of the Water and Environment Research Institute, no 18, 45 p.
- Pitkänen, H., Tamminen, T., Kangas, P., Huttula, T., Kivi, K., Kuosa, H., Sarkkula, J., Eloheimo, K., Kauppila, P. & Skakalsky, B. 1993. Late summer trophic conditions in the north-east Gulf of Finland and the River Neva Estuary, Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 37: 453-474.
- Pitter, P. 1985. Forms of Occurrence of Fluorine in Drinking Water. *Water Research*, vol.19, no. 3, p. 281-284.
- Pontius, F. W. 1995. An update of the federal drinking water regs. *Journal of American Water Works Association*, vol. 87, no.2, 48-58.
- Pontius, F. W., 1990. *Water Quality and Treatment*, McCrow-Hill, Inc, New York. ISBN 0-07-001540-6.
- Rongshu, W., Haiming, L., Ping, N., Ying, W. 1995. Study of a new adsorbent for fluoride removal from waters. *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 30, no. 1 p. 81-88.
- Rubel, F. Jr., Woodsley, R. D. 1979. The removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina. *J.Amer.Water Works Assoc.* vol. 71 no. 1, p. 45-49.
- Schoeman, J. J., MacLeod, H. 1987. The Effect of Particle Size and Interfering Ions by Activated Alumina. *Water SA*, vol. 13, no. 4, p. 229-234.
- Singano, J. 1991. Defluoridation of Drinking Water by Using Magnesia and Polyaluminium Chloride. *Tampereen teknillinen korkeakoulu*, no. B 48.
- Singh, G., Clifford, D. A. 1981. The equilibrium fluoride capacity of activated alumina. National technical information service, Springfield, VA 22161 as PB81-124075, Environment protection agency project summary EPA-600/S2-81-115.
- Sorg, T. J. 1978. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. *J.Am.Water Works Association*, vol. 70.
- Sosiaali- ja terveysministeriön päätös talousveden laatuvaatimuksiusta ja valvontatutkimuksista 74/1994, 1994
- Statens livsmedelsverks kungörelse om ändrin i kungörelsen (SLV FS 1989:30) med föreskrifter och allmänna råd om dricksvatten 1993:35, 1993
- Tommila, E. 1965. *Fysikaalinen kemia*, Kustannusosakeyhtiö Otava, Helsinki.
- Tossavainen, J. 1996. Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen aineisto Suomen fluoriongelmaisista vedenottamoista. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Tuomisto, J. 1993. Fluoridien myrkyllisyys. *Suomen hammaslääkärilehti*, vol. 40, no. 3, p. 118-121.
- Wu, J. C., Nitya, A. 1979. Water Defluoridation with Activated Alumina. *Journal Environmental Engineering, ACSE*, vol. 105, p. 357-367.
- Xu Guo-xun; 1994. Fluoride removal from drinking water by activated alumina with CO<sub>2</sub> gas acidizing method. *Aqua* 1994, vol. 43, no. 2, p. 58-64.

**Liite I. Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen aineisto  
Suomen fluoriongelmaisista vedenottamoista  
(Tossavainen, 1996)**

Vedenottamo	Otettava vesimäärä m <sup>3</sup> /d	Fluoridipitoisuus	
		alin	ylin
		mg/l	
Anjalankoski, Sippola	40	1,4	3,6
Elimäki, Mettälä	325	2,1	2,5
Elimäki, Ruokosuo	800	2,0	2,4
Hamina, Ryljy	930	2,4	2,6
Hamina, Ruissalo	800	3,4	3,9
Hamina, Härkälähde	210	1,8	1,9
Hamina, Härkälähde	380	1,8	1,9
Iitti, Tillola	65	1,4	1,6
Iitti, Erola	850	2,0	2,2
Iitti, Radansuu	50	2,0	2,1
Jaala, Ruhmanharju	110	1,7	1,8
Kouvola, Viilansuo	800	1,5	1,6
Kouvola, Haukkajärvi	7000	1,7	2,0
Kuusankoski, Huuhkajavuo	280	1,7	1,8
Kuusankoski, Tähtee	290	1,7	1,9
Kuusankoski, Pohjankorpi	565	1,7	1,9
Kuusankoski, Voikkaa	510	1,3	1,6
Laitila, Puntari	500	4,1	
Laitila, Paltila	300	3,3	
Laitila, Kovero	400	3,1	
Lapinjärvi, Kirkonkylä	210	1,7	2,3
Lapinjärvi, Pukaro	65	1,3	1,5
Liljendal	130	1,9	2,2
Loviisa, Panimonmäki	850	2,1	2,8
Loviisa, Fantsnäs	435	1,6	2,0
Loviisa, Valko	248	1,4	1,8
Loviisa, Köpbacka	495	1,5	1,8
Luumäki, Jurvala	70	1,7	
Pernaja, Kuggom	64	2,8	3,2
Pyhtää, Korkiaharju	125	2,2	2,4
Pyhtää, Heinlahti	285	2,0	2,5
Pyhtää, Kangasmäki	41	2,3	
Pyhtää, Kaunissaari	4	2,7	2,9
Ruotsinpyhtää, Tesjoki	150	1,55	2,2
Ruotsinpyhtää, Petjärvi	150	1,8	2,5
Suomenniemi, Kirkonkylä	30	2,9	
Valkeala, Utti	120	1,5	1,8
Valkeala, Jokela	370	1,5	
Valkeala, Vuohijärvi	60	1,8	
Valkeala, Kuivala	18500	1,5	1,7

# Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisuaika Kesäkuu 1999
Tekijä(t)	Markku Liponkoski	
Julkaisun nimi	Fluori ja sen poistaminen talousvedestä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Kaakkois- ja Lounais-Suomen talousvesien fluoridiongelman ratkaisemiseksi on tehty kirjallisuustutkimus. Suurin sallittu talousveden fluoridipitoisuus EU:saa on 1,5 mg/l. Tutkimuksessa selvitettiin vesilaitoskäyttöön teknisesti soveltuvat fluoridinpoistomenetelmät ja niitten taloudellisuus. Ongelma voidaan ratkaista pienissä laitoksissa käänteisosmoosin avulla ja suurimmissa ehkä myös aktivoituneen alumiinioksidin avulla. Joissakin yksittäistapauksissa voidaan harkita myös saostusta.</p>	
Asiasanat	Fluoridi, talousvesi, adsorptio, ioninvaihto, käänteisosmoosi	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristö 320	
Julkaisun teema	Luonto ja luonnonvarat	
Projektihankkeen nimi ja projektinumero	Fluoridin poisto talousvedestä	
Rahoittaja/ toimeksiantaja	Maa- ja metsätalousministeriö Suomen ympäristökeskus	
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot	ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-0511-9
	Sivuja 47	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta 50 mk
Julkaisun myynti/ jakaja	Oy Edita Ab asiakaspalvelu, puh. 09-566 0266 faksi 09-566 0380	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus	
Painopaikka ja -aika	Oy Edita Ab, Helsinki 1999	

# Presentationssblad

Utgivare	Finlands miljöcentral	Datum Juni 1999						
Författare	Markku Liponkoski							
Publikationens titel	Fluor och dess bortagning från dricksvatten							
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt								
Sammandrag	En litteraturundersökning för att lösa problemen med fluorid i dricksvattnet i sydöstra och sydvästra Finland har gjorts. Den högsta tillåtna koncentrationen av fluorid i konsumtionsvatten inom EU är 1,5 mg/l. Metoder för reduktion av fluorid anpassade till vattenverken och deras ekonomiska aspekter, var inkluderade i undersökningen. Problemet kan lösas i små vattenverk genom omvänd osmos och i större anläggningar förmodligen också genom aktiverad aluminiumoxid. I vissa individuella fall kan kemisk fällning tänkas vara en möjlig lösning.							
Nyckelord	Fluorid, dricksvatten, adsorbering, jonutbyte, omvänd osmos							
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristö 320 (Miljön i Finland 320)							
Publikationens tema	Natur och naturtillgångar							
Projektets namn och nummer								
Finansiär/ uppdragsgivare	Jord- och skogsbruksministeriet Finlands miljöcentral							
Organisationer i projektgruppen	<table><tr><td>ISSN 1238-7312</td><td>ISBN 952-11-0511-9</td></tr><tr><td>Sidantal 47</td><td>Språk finska</td></tr><tr><td>Offentlighet Offentlig</td><td>Pris 50 mk</td></tr></table>		ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-0511-9	Sidantal 47	Språk finska	Offentlighet Offentlig	Pris 50 mk
ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-0511-9							
Sidantal 47	Språk finska							
Offentlighet Offentlig	Pris 50 mk							
Beställningar/ distribution	Oy Edita Ab tel. 09-566 0266 telefax 09-566 0380							
Förläggare	Finlands miljöcentral							
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Oy Edita Ab, Helsingfors 1999							



# Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute	Date June 1999												
Author(s)	Markku Liponkoski													
Title of publication	Fluoride and its removal from potable water													
Parts of publication/ other project publications														
Abstract	<p>A literature study to solve the fluorine problem of the potable water in Southeast and Southwest Finland has been carried out. The maximum concentration of the fluoride in the potable water in the European Union is 1.5 mg/litre. Fluoride removal methods suitable for the water treatment facility use and the economic aspects of these were included in the research. The problem can be solved in small plants by reverse osmosis and in larger plants possibly also by activated alumna. In some individual cases separation by precipitation can be considered as a possible method.</p>													
Keywords	Fluoride, potable water, adsorption, ion exchange, reverse osmosis													
Publication series and number	Suomen ympäristö 320 (The Finnish Environment 320)													
Theme of publication	Nature and natural resources													
Project name and number, if any	The Ministry of Agriculture and Forestry Finnish Environment Institute													
Financier/ commissioner														
Project organization	<table><tr><td>ISSN</td><td>ISBN</td></tr><tr><td>1238-7312</td><td>952-11-0511-9</td></tr><tr><td>No. of page</td><td>Language</td></tr><tr><td>47</td><td>Finnish</td></tr><tr><td>Restrictions</td><td>Price</td></tr><tr><td>For public use</td><td>50 FIM</td></tr></table>		ISSN	ISBN	1238-7312	952-11-0511-9	No. of page	Language	47	Finnish	Restrictions	Price	For public use	50 FIM
ISSN	ISBN													
1238-7312	952-11-0511-9													
No. of page	Language													
47	Finnish													
Restrictions	Price													
For public use	50 FIM													
For sale at/ distributor	Edita Ltd tel. + 358-9-566 022 telefax + 358-9-566 0380													
Financier of publication	Finnish Environment Institute													
Printing place and year	Edita Ltd, Helsinki 1999													

## Suomen ympäristö

120. Mähönen, Outi & Joki-Heiskala, Päivi: (toim.) AMAP-Arktisen ympäristön tila ja Suomen Lappi. Suomen ympäristökeskus.
121. Lehtoranta, Jouni: Ravinteet Itäisen Suomenlahden pintasedimentissä. Suomen ympäristökeskus.
122. Åkerblom, Satu: Erityisasuminen. Katsaus Ruotsin vanhusten asumiseen 1980- ja 1990-luvuilla. Ympäristöministeriö.
123. Seppälä, Jyri: Decision analysis as a tool for life cycle impact assessment. Suomen ympäristökeskus.
124. Lindholm, Tapio; Heikkilä, Raimo & Heikkilä, Marjo (eds.): Ecosystems, fauna and flora of the Finnish-Russian Nature Reserve Friendship. Suomen ympäristökeskus.
125. Malkki, Sirkka; Heinonen-Tanski, Helvi & Jantunen, Paula: Ympärivuotisten kompostikäymälöiden toimintavarmuus ja häiriöiden kartoitus. Ympäristöministeriö.
126. Peuhkuri, Timo: Ympäristövaikutusten arviointi energia-alan ohjelmavalmistelussa. Tapaustutkimus hallituksen energiansäästöohjelman valmisteluprosessista. Suomen ympäristökeskus.
127. Kankaanpään kulttuuriympäristöohjelma. Ympäristöministeriö.
128. Kananoja, Tapio: Turun ja Porin läänin kallioperän suojele- ja opetuskohteita. Ympäristöministeriö.
129. Kaavoitustoimen seuranta 1996. Ympäristöministeriö.
130. Asumistuesta itselliseen asumiseen vai toimeentulotukeen? I osaraportti. Ympäristöministeriö.
131. Melanen, Matti & Ekqvist, Marko (toim.): Suomen ilmapäästöt ja niiden skenaariot (SIPS-projekti) Tietojärjestelmän tietopohja ja alustavia tuloksia. Suomen ympäristökeskus.
132. Nikulainen, Virpi & Pyy, Outi: Huoltoasemien maaperän kunnostus. Suomen ympäristökeskus.
133. Isaksson, Kaj: Korjausrakentaminen asunto-osakeyhtiöissä ja aravavuokrataloissa. Ympäristöministeriö.
134. Larjavaara, Ilmari: Asuntojen yksityistäminen Pietarissa. Ympäristöministeriö.
135. Liukkonen, Matti: Asukkaat asumisoikeusasuntojen suunnittelussa. Ympäristöministeriö.
136. Koski, Kimmo & Lahti, Pekka: Kaupan suuryksiköt ja kunnallistalous – Herkkyyshanalyysi. Ympäristöministeriö.
137. Suomen biologista monimuotoisuutta koskeva kansallinen toimintaohjelma 1997 - 2005. Ympäristöministeriö.
138. Karvinen, Päivi: Kansalaisten kokemuksia YVA-menettelyyn osallistumisesta. Ympäristöministeriö.
139. Kiviniemi, Markku & Sulankivi, Kristiina: Talonrakentamisen ja kiinteistönhoidon laatuja järjestelmien tilanneselvitys. Ympäristöministeriö.
140. Seppälä, Timo: Torjunta-aineiden käyttäytyminen Suomen ympäristöoloissa. Suomen ympäristökeskus.
141. Mujunen, Satu-Pia; Teppola, Pekka & Minkkinen, Pentti: Metsäteollisuuden aktiivilietelaitosten toiminnan monimuuttujainen seuranta ja mallintaminen. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus.
142. Teollisuuslaitoksen ympäristömelu. Ympäristöministeriö.
143. Ilmansuojelun neuvottelukunta: Ilmansuojelututkimuksen kehittämisohjelma 2001. Ympäristöministeriö.
144. Hudd, Richard & Kålx, Pia: 0+ kalanpoikasten esiintyminen ja 0+ kalanpoikasten esiintymisbiotoopit Kyrönjoen ala-osa. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
- Rautio, Mika: Ympäristönsuojelun hallinnollis-oikeudellinen ohjaus kemiallisen metsäteollisuuden vesiensuojelussa. Suomen ympäristökeskus.
146. Kulttuuriympäristön hoito-ohjelma 1997-98. Etelä-Savo ja Häme. Etelä-Savon ympäristökeskus.
147. Koskiahio, Kristiina (toim.): Eheyttävän suunnittelun haasteet. Neuvottelupäivät ympäristöministeriössä 1997. Ympäristöministeriö.
148. Vehmas, Jarmo; Malaska, Pentti; Luukkanen, Jyrki & Kaivo-oja, Jari: Ympäristöpoliittiset ohjauskeinot uusiutuvien energialähteiden käytön edistämiseksi. Ympäristöministeriö.
149. OECD arvioi maamme ympäristöpolitiikkaa. Yhteenveto arvioinnin pääteelmistä ja suosituksista. Ympäristöministeriö.
150. Environmental Policies in Finland. Background papers for the OECD Environmental Performance Review of Finland 1997. Ympäristöministeriö.
151. Tanskanen, Juha-Heikki: Valtakunnallisten yhdyskuntajätteen hyödyntämistavoitteiden saavuttavuus Päijät-Hämeessä. Suomen ympäristökeskus.
152. Vanhojen metsien suojelutyöryhmä: Vanhojen metsien suojelu Pohjois-Suomessa. Vanhojen metsien suojelutyöryhmän osamietintö III, osa II karttaliitteet. Suomen ympäristökeskus.
153. Riikimäki, Juha & Hellsten, Seppo: Konnivesi-Ruotsalaisen säännöstelyn vaikutukset rantavyöhykkeessä. Suomen ympäristökeskus.
154. Natura 2000 -ehdotuksesta annetut lausunnot. Yhteenvetot ministeriöide, asiantuntijatahojen sekä järjestöjen ja edunvalvontatahojen lausunnoista. Ympäristöministeriö.
155. Kokko, Kai: Ympäristövaikutusten selvittäminen seutu- ja yleiskaavoituksessa – oikeudellisesta näkökulmasta. Ympäristöministeriö.
156. Räihä, Ulla: Alavuden kulttuuriympäristön hoito. Ympäristöministeriö.
157. Rönkä, Kimmo; Halomo, Jyrki; Huhdanmäki, Aimo; Teerimo, Seppo; Terho, Juha & Tolsa, Heimo: Hissi vanhaan kerrostaloon. Taloudellinen kannattavuus, sosiaalinen tarpeellisuus sekä hallinnolliset ja taloudelliset edellytykset. Ympäristöministeriö.
158. Leskelä, Ari; Hudd, Richard; Kålx, Pia & Kjellman, Jakob: Kevätkutuisten kalalajien lisääntyminen Lappsundinjoella 1990–96. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
159. Hyvärinen, Marketta: Ympäristövaikutusten arvioinnin kehittäminen metsätalouteen liittyvässä suunnittelussa – esimerkisuunnitelmien tarkastelu. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus.
160. Marttunen, Mika: Vesisuojelun tavoitteet vuoteen 2005. Vaihtoehtojen kuormitustavoitteiden vaikutukset sisävesissä. Suomen ympäristökeskus.
161. Melanen, Matti (toim.): Jätealan tutkimuksen puiteohjelma 1998–2002. Suomen ympäristökeskus.

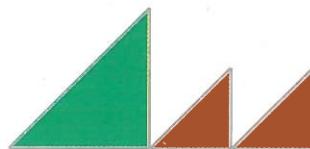
162. Ympäristön seurannan strategia. Ympäristöministeriö.
163. Tamminen, Pertti; Pakarinen, Kimmo; Lintilä, Janne & Salmela, Arto: Kunnan nettotulot kerrostalo-, rivitalo- ja omakotialueilla. Tutkimuskohteena Tampere. Ympäristöministeriö.
164. Saarikoski, Heli: Ympäristövaikutusten arviointi jätehuollon strategisessa suunnittelussa. Suomen ympäristökeskus.
165. Andersson, Harri: Lounais-Suomen saaristo - valtakunnallisen alueidenkäyttötavoitteiden näkökulmasta. Ympäristöministeriö.
166. Andersson, Harri: Sydvästra Finlands skärgård - med tanke på de riksomfattande målen för markanvändning. Ympäristöministeriö.
167. Nippala, Eero; Nuuttila, Harri & Rintanen, Risto: Asuinrakennusten perusparannustarpeen vaihtoehtoja 1996–2005. Ympäristöministeriö.
168. Wahlberg, Niklas: Suomen uhanalaisia lajeja: tummaverkkoperhonen (*Melitaea diamina*). Suomen ympäristökeskus.
169. Kuussaari, Mikko; Pöyry, Juha; Savolainen, Markku & Paukkunen, Juho: Suomen uhanalaisia lajeja: lehtohopeatäplä (*Clossiana titania*). Suomen ympäristökeskus.
170. Lindström, Marianne (ed.): Water Legislation in Selected Countries - a Comparative Study for South African Water Law Review. Suomen ympäristökeskus.
171. Mäkinen, Risto: Rakentamisen vastuut ja laatu. Selvitysmiehen raportti. Ympäristöministeriö.
172. Nurmi, Paula: Eräiden Suomen järvien pohjelaajeneminen. Valtakunnallisen seurannan tulokset 1989–1992. Suomen ympäristökeskus.
173. Haverinen, Kalervo & Lempinen, Petri: Omin avuin, valtion varoin. Opiskelija-asuntojärjestelmä Suomessa. Ympäristöministeriö.
174. Vaitomaa, Jaana: Sinilevien ja niiden tuottamien maksatoksiinien käyttäytyminen imeytyksessä. Koikeita harju- ja sedimenttipatsailla. Suomen ympäristökeskus.
175. Porvari, Petri & Verta, Matti: Elohoepa ja metyylielohopea tekoaltaissa ja Kemijoen vesistössä. Suomen ympäristökeskus.
176. Hyvärinen, Veli (toim.) Hydrologinen vuosikirja 1994. Hydrological Yearbook 1994. Suomen ympäristökeskus.
177. Suomen tekemät kansainväliset ympäristösopimukset. Ympäristöministeriö.
178. Helin, Juha: Turvetuotantovelvoitteita koskevat vesituomioistuinten lupapäätökset. Suomen ympäristökeskus.
179. Soveri, Jouko; Peltonen, Kimmo & Järvinen, Olli: Laskeuma Helsingin seudulla lumesta määritettynä talvikaudella 1995 - 1996. Suomen ympäristökeskus.
180. Vesala, Riitta: Näkökulmia asemakaavaselostuksen uudistamiseen. Ympäristöministeriö.
181. Kujala-Räty, Katariina; Hiisvirta, Leena; Kaukonen, Marke; Liponkoski, Markku & Sipilä, Annika: Talousveden laatu Suomessa vuonna 1996. Sosiaali- ja terveysministeriö, maa- ja metsätalousministeriö, ympäristöministeriö ja Suomen ympäristökeskus.
182. Rusanen, Pekka; Mikkola-Roos, Markku & Asanti, Timo: Merimetso *Phalacrocorax carbo* - Musta viikinki. Merimetson kannan kehitys ja siihen vaikuttavat tekijät Itämeren piirissä ja Euroopassa. Suomen ympäristökeskus.
183. Haukkasalo, Hannu: Kuntarakenne - yleiskaava Nurmijärvi. Ympäristöministeriö.
184. Ostamo, Eira & Hilden, Mikael: YVA-yhteysviranomaisten lausuntojen laatu - ympäristövaikutusten arviointimenettelyt 1994 - 1997. Ympäristöministeriö.
185. Lehtonen, Elina & Kangasjärvi, Jaakko: Biotekniikan riskit? Siirtogeenisten kasvien ympäristöriskit Suomen oloissa. Suomen ympäristökeskus.
186. Heikkilä, Mikko; Karppinen, Seppo & Santasalo, Tuomas: Parempi kaupunkikeskusta - seitsemän kaupunkikeskustan kehittäminen. Ympäristöministeriö.
187. Lankinen, Markku: Lähiöt muuttuvat ja erilaistuvat - 36 lähiön tilastollinen seuranta 1980 - 95. Ympäristöministeriö.
188. Räike, Antti & Pietiläinen, Olli-Pekka: Typpikuormituksen vaikutus Lohjanjärven ja sen alapuolisen vesialueen tilaan. Suomen ympäristökeskus.
189. Pietiläinen, Olli-Pekka & Niinistö, Riitta: Typpi ja fosfori Pyhäselän rehevöitymisen säätelijöinä. Suomen ympäristökeskus.
190. Jauho, Mikko & Allt, Anu: Kokemuksia laitosten muuttamisesta asuinkäyttöön. Ympäristöministeriö.
191. Mustonen, Tuija: Mäntyharjun kulttuuriympäristöohjelma. Etelä-Savon ympäristökeskus.
192. Kylä-Setälä Annamajja: Maaperänsuojelun toteutuminen alueellisella tasolla - esimerkkinä Satakunta. Suomen ympäristökeskus.
193. Lonka Harriet: Öljy- ja kemikaalivahinkojen torjuntavalmiuden tilan selvitys ympäristövahinkojen torjunnan näkökulmasta. Suomen ympäristökeskus.
194. Niemi, M.; Kulmala, A.; Vanhala, P.; Kulokoski, V. & Esala, M.: Orgaanisten jäteaineiden vaikutukset maaperän mikrobistoon ja kasvien typensaantiin. Suomen ympäristökeskus.
195. Lehtinen, Tana; Mattsson; Engström; Nakari; Ahtiainen & Lagus: Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia. Suomen ympäristökeskus.
196. Liikanen, Anu: Torjunta-aineiden käyttäytyminen ilmakehässä - lähteet, kulkeutuminen ja poistumismekanismit. Suomen ympäristökeskus.
197. Ahonen, Ilpo, Jalkanen, Aija & Vähäsöyrinki, Asko: Työntekijöiden kemikaalialistuminen saastuneiden maa-alueiden kunnostuksessa. Suomen ympäristökeskus.
198. Lukin, Markus: Kestävä tuote- ja kulutuspolitiikka - kansainväliset lähtökohdat, kansallinen sisältö ja kaupan näkökulma. Ympäristöministeriö.
199. Honkatukia, Juha: Ympäristöverot ja työllisyys. Katsaus tutkimustuloksiin ja toimenpiteisiin Pohjoismaissa ja Hollannissa. Ympäristöministeriö.
200. Tulonen, Annu: Asikkalan kulttuuriympäristöohjelma. Ympäristöministeriö.
201. Hilden, M.; Tahvonen, O & Valsta, L.: Natura 2000-verkoston vaikutusten arviointi. Suomen ympäristökeskus.

202. Vaajasaari, Kati; Dahlbo, Helena; Joutti, Anneli; Schultz, Eija; Ahtiainen, Jukka; Nakari, Tarja; Pönni, Seppo & Nevalainen, Jukka: Liukoisuus- ja biotestit jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden määrittämisessä. Loppuraportti. Pirkanmaan ympäristökeskus.
203. Helminen, H.; Häkkinen, K.; Keränen, M.; Koponen, J.; Laihanen, P. & Ylinen, H.: Turun edustan virtaus- ja vedenlaatumalli. Lounais-Suomen ympäristökeskus.
204. Ollila, Markku (toim.): Vesistöjen käyttöön liittyvä taloudellinen varallisuus. Suomen ympäristökeskus.
205. Otterström, Tomas; Gynther, Lea & Laurikka, Harri: Ympäristökustannusten arviointimenetelmät. Ympäristöministeriö.
206. Grönroos, Juha; Nikander, Antero; Syri, Sanna; Rekolainen, Seppo & Ekqvist, Marko: Maatalouden ammoniakkipäästöt. Suomen ympäristökeskus.
207. Liike- ja palvelurakennusten kuntoarvio. Ympäristöministeriö.
208. Hirvonen, Jukka: Toimivatko tulorajat. Tilastollista perustietoa aravatulorajojen toimivuudesta. Ympäristöministeriö.
209. Huttula, Timo: Present state and future fate of Lake Võrtsjärv. Results from Finnish - Estonian joint project in 1993 - 1997. Pirkanmaan ympäristökeskus.
210. Ongelmia asunnottomuuden vähentämisessä. Toimenpide-ehdotuksia tilanteen parantamiseksi. Ympäristöministeriö.
211. Leppävuori, Keijo; Lehtinen, Ilkka; Aho, Timo & Lampinen, Veikko: Kiinteistöjen ylläpidon kustannusindeksi 1995 = 100. Ympäristöministeriö.
212. Siistonen, Pasi: Kaavin kulttuuriympäristöohjelma. Ympäristöministeriö.
213. Mattinen, Maire (toim.): Olavinlinna. Maisema ja monumentti. Ympäristöministeriö.
214. Saarela, Jouko; Kink, Hella; Karise, Vello; Kokkonen, Teemu; Hepojoki, Antti & Kotola, Jyrki (eds): Environmental impact of the former military base in the Pakri Peninsula, Estonia. Suomen ympäristökeskus.
215. Jätealan seurantajärjestelmä. Jäteseurantaprojektin loppuraportti. Suomen ympäristökeskus.
216. Juutinen, Artti & Mäenpää, Ilpo: Metallijätteiden kierrätyksen talous- ja ympäristövaikutukset. Ympäristöministeriö.
217. 7th Annual Report 1998. UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems. Suomen ympäristökeskus.
218. Forsius, M.; Guardans, R.; Jenkins, A.; Lundin, L. & Nielsen, K.E. (eds): Integrated Monitoring: Environmental Assessment through Model and Empirical Analysis. Suomen ympäristökeskus.
219. Karjalainen, Anneli; Taipale, Lauri & Syri, Sanna: Hapamotumistointimikunnan mietintö. Ympäristöministeriö.
220. Saarinen, K.; Jouttijärvi T. & Forsius K.: Monitoring and control of emissions in pulp and paper industry in Finland. Suomen ympäristökeskus.
221. Teeriaho, Jari: Ehdotus luonnon monimuotoisuuden indikaattoreiksi kunnille. Suomen ympäristökeskus.
222. Laukkanen, Tuula: Sosiaalisen vuokra-asumisen asukasvalinta. Ympäristöministeriö.
223. Vehmas, Jarmo; Petäjä, Jouko; Kaivo-oja, Jari; Malaska, Pentti & Luukkanen Jyrki: Ilmastopolitiikka ja Suomi. Kansainvälisiä näkökohtia sekä kansallisia sähköntuotannon ja -kulutuksen skenaarioita. Ympäristöministeriö.
224. Soluasuminen ja opiskelija-asuntojen perusparantaminen. Ympäristöministeriö.
225. Mannermaa, Mika: Megatrendejä ja skenaarioita valtakunnallisen alueiden käytön perustaksi. Ympäristöministeriö.
226. Vesiensuojelun tavoitteet vuoteen 2005. Målen för skydd av vattnen fram till år 2005. Ympäristöministeriö.
227. Markkanen, Tuula: Selvitys saastuneiden maamassojen alueellisesta käsittelystä eteläisessä Suomessa. Suomen ympäristökeskus.
228. Rantala, Pirjo-Riitta; Nevalainen, Jukka & Jokela, Petri: Metsäteollisuuslietteiden kuivatusmenetelmiä. Pirkanmaan ympäristökeskus.
229. Koverola, Hannu: Rakennetun ympäristön indikaattorit. Ympäristöministeriö.
230. Huolman, Ilpo: Pihlajaveden tila ja suojelun lähtökohdat. Life Pihlajavesi -projekti. Etelä-Savon ympäristökeskus.
231. Sommarlund, H.; Pekkarinen, M.; Kansanen, P.; Vahtera, H. & Väisänen, T.: Savipeittomenetelmän soveltuvuus Tuusulanjärven sedimentin kunnostukseen. Uudenmaan ympäristökeskus.
232. Rakennusten energiatodistus. Loppuraportti. Ympäristöministeriö.
233. Häikiö, Martti; Laitinen, Jyrki; Lakso, Esko & Lehtinen, Antti: Laskeutusaltaiden käyttökelpoisuus viljelyalueiden vesiensuojelussa. Suomen ympäristökeskus.
234. Yakovlev, Valery, A.: Acidity of small lakes in Finnish Lapland - based on aquatic macroinvertebrate studies in 1993 - 1995. Lapin ympäristökeskus.
235. Larjavaava, Ilmari: Asuntojen hallinnon muutos Venäjällä. Ympäristöministeriö.
236. Lintunen, Petri; Hytönen, Mervi; Ikonen, Kirsi; Kivimäki, Sari: Laatokan pohjoisrannikon kulttuuriympäristö. Suomalainen kulttuuriperintö Laatokan luoteis- ja pohjoisrannan maisemissa. "Teksti myös venäjäksi". Suomen ympäristökeskus.
237. Tiuri, Ulpu & Huovila, Pekka: & Miljö 2000. Teknologiakilpailu ja koerakentaminen. Tulokset ja johtopäätökset. Ympäristöministeriö.
238. Anttila, Raimo: Kunnostuksen yleissuunnitelmat ja kunnostusratkaisut Hattulan käytöstä poistetuille kaatopaikoille. Hämeen ympäristökeskus.
239. Grönroos, Juha; Rekolainen, Seppo; Palva, Reetta; Granlund, Kirsti; Bärlund, Ilona; Nikander, Antero & Laine, Yki: Maatalouden ympäristötuki. Toimenpiteiden toteutuminen ja vaikutukset 1995-1997. Suomen ympäristökeskus.

240. YVA-lainsäädännön tarkistamistyöryhmän mietintö. Ympäristöministeriö.
241. Survo, Kyösti & Hänninen, Otto: Altistuminen ympäristömelulle Suomessa. Esiselvitys. Pohjois-Savon ympäristökeskus.
242. Hassi, Laura: Korkotuki ylivelkaantuneiden asumisen tukena. Ympäristöministeriö.
243. Vartiainen, Perttu: Itämeren alueen kaupunkiverkoston kuvausjärjestelmä. Ympäristöministeriö.
244. Lehto, Mervi: Tekniikkaa ikä kaikki. Käyttäjän käsitys asumisen automaatiosta. Ympäristöministeriö.
245. Nevalainen, Jukka; Dahlbo, Helena: Suolakyllästämöalueen maaperän saastuneisuuden selvittäminen ja kunnostaminen. Pirkanmaan ympäristökeskus.
246. Assessment of the competence and suitability of the Finnish Environment Institute Laboratory - as national environmental reference laboratory. Ympäristöministeriö.
247. Turkki, Hanna; Joensuu, Elina, Kirkkala, Teija; Lavinto, Ari; Mäkinen, Seppo & Siitonen, Mikko: Järviluonnon vaaliminen. Pomarkun / Siikaisten Valkjärven esimerkki. Lounais-Suomen ympäristökeskus.
248. Maaperänsuojelun tavoitteet. Maaperänsuojelun tavoitetyöryhmän mietintö. Ympäristöministeriö.
249. Mujunen, Satu-Pia; Linderborg, Irma; Hirvikallio, Hilka; Minkkinen, Pentti & Wirkkala, Riitta-Sisko: Adenosiinitrifosfaatin (ATP) soveltuvuus seurantaparametriksi sellu- ja paperitehtaiden biologisessa jäteveden puhdistuksessa. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus.
250. Perttula, Heli: Puurijärven tila ja lintuveden kunnostusperiaatteet. Lounais-Suomen ympäristökeskus.
251. Rikkidioksidi- ja typenoksidipäästöjen vähentämismahdollisuudet. Ympäristöministeriö.
252. Koivusaari, Juhani; Koskeniemi, Esa; Latvala, Jyrki; Lax, Hans-Göran; Rautio, Liisa Marja; Teppo, Anssi & Julkunen, Martin: Kyröjoen tila ja vesistötöiden vaikutukset 1986 - 1995. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
253. Pietiläinen, Olli-Pekka; Ristimella, Tero & Itkonen, Juhani: Typpi ja fosfori Kemijoen perifytontuotannon säätelijöinä. Ympäristöministeriö.
254. Hallituksen kestävä kehityksen ohjelma. Valtioneuvoston periaatepäätös ekologisen kestävyys edistämistä. Ympäristöministeriö.
255. Koski, Kimmo; Ritakallio, Veli-Matti; Huhdanmäki, Aimo & Vuorenhela, Turo: Myymäläverkon muutosten sosiaaliset ja sosiaalitoimeen kohdistuvat vaikutukset. Ympäristöministeriö.
256. Vehanen, Teppo; Marttunen, Mika; Tervo, Hannu; Kylmäla, Petri & Hyvärinen, Pekka: Oulujärven kalatalouden monitavoitteinen kehittäminen. Suomen ympäristökeskus.
257. Hoffrén, Jukka: Materiaalivirtatilinpito luonnonvarojen kokonaiskulutuksen seurantavälineenä. Ympäristöministeriö.
258. Tanninen, Timo & Hirvonen, Jukka: Asumistuen leikkauksista tuen vaikuttavuuden arviointiin. Asumistuen leikkausten kohdentuminen, asumistilanteen muutokset ja leikkausten vaikutus toimeentulotukeen vuosina 1995 - 96. Ympäristöministeriö.
259. Heikkilä, Mika: Hyrynsalmen kulttuuriympäristöohjelma. Ympäristöministeriö.
260. Valtakunnallinen jätesuunnitelma vuoteen 2005. Ympäristöministeriö.
261. Regeringens program för en hållbar utveckling. Statsrådets principbeslut om främjande av ekologisk hållbarhet. Ympäristöministeriö.
262. Hissit ja poistumistiet vanhoissa kerrostaloissa. Ympäristöministeriö.
263. Heiskanen, Anna-Stiina; Lundsgaard, Claus; Reigstadt, Marit & Olli, Kalle (toim.): Sedimentation and recycling in aquatic ecosystems - the impact of pelagic processes and planktonic food web structure. Suomen ympäristökeskus.
264. Panu, Jorma: Maisemarakenteen ja taajamarakenteen yhteensovittaminen. Ympäristöministeriö.
265. Jormola, Jukka; Järvelä, Juha; Lehtinen, Antti & Pajula, Heikki: Luonnonmukainen vesirakentaminen. Suomen ympäristökeskus.
266. Finnish Government Programme for Sustainable Development. Council of State Decision-in-Principle on the Promotion of Ecological Sustainability. Ympäristöministeriö.
267. Aro, Teuvo; Jyrkkäranta, Jyrki & Hääl, Kaido: Virolaiskerrostalojen lämmön ja veden kulutus. Ympäristöministeriö.
268. Suutari, Riku; Johansson, Matti & Tarvainen, Timo: Aineistojen alueellistaminen kriging-menetelmällä ympäristömallintamisessa. Suomen ympäristökeskus.
269. Futures for FEI. International Evaluation of the Finnish Environment Institute. Ympäristöministeriö.
270. Kaipainen, Maarit: Tiivis ja matala puurakentaminen. Ympäristöministeriö.
271. Rintanen, Tapio & Kare, Päivi: Suomen uhanalaisia lajeja: Sorsanputki (*Sium latifolium*). Suomen ympäristökeskus.
272. Wesamaa, Pekka: Kaavojen laatimisajat 1995 - 1996. Ympäristöministeriö.
273. Leikola, Niko: Metsäluonnon monimuotoisuus ja metsien käytön historia Etelä-Pohjanmaalla. Suomen ympäristökeskus.
274. Manninen, Pertti: Havasten limoittumistutkimus Konnivesi-Ruotsalaisella talvella 1997. Etelä-Savon ympäristökeskus.
275. Sigurdsson, Albert: Landscape ecological changes in the Kuhmo border area after 1940. A cumulative effects assessment approach. Suomen ympäristökeskus.
276. Asukasvalintatyöryhmän muistio. Ympäristöministeriö.
277. Edunvalvonta rakennusalan eurooppalaisessa standardisoinnissa. Ympäristöministeriö.
278. Wirkkala, Raimo & Toivonen, Heikki: Maintaining biological diversity in Finnish forests. Suomen ympäristökeskus.
279. Itämeren alueen kestävä kehityksen ohjelma. BALTIC 21. Ympäristöministeriö.
280. Hyvärinen, Veli (toim.): Hydrologinen vuosikirja 1995. Suomen ympäristökeskus.
281. Marjanen, Jari: Myrkkö- ja kemikaalilainsäädännön kehitysvaiheita. Suomen ympäristökeskus.
282. Lokio, Jarmo: Kittilän kulttuuriympäristöohjelma. Ympäristöministeriö.
283. Karhu, Elina: NiCd-pienakkujen käytön ja jätehuollon ohjaus. Suomen ympäristökeskus.

284. Leijting, Jorrit: Fuel peat utilization in Finland: resource use and emissions. Suomen ympäristökeskus.
285. Puustinen, Markku: Viljelymenetelmien vaikutus pintaeroosiin ja ravinteiden huuhtoutumiseen. Suomen ympäristökeskus.
286. Ekoköylien ekologinen tase. Neljän suomalaisen asuinalueen arviointi kestävän kehityksen kannalta. Ympäristöministeriö.
287. Hoffrén, Jukka: Material Flow Accounting as a Measure of the Total Consumption of Natural Resources. Ympäristöministeriö.
288. Tynkkynen, Veli-Pekka: Environmental health in the Karelian Republic. The popular image of green forests and clean waters is a delusion. Pohjois-Savon ympäristökeskus.
289. Korhonen, Pekka; Rotko, Pia; Marttunen, Mika; Jarkoinen, Sirpa & Kiljunen, Pentti: Päijänteen, Konnivesi-Ruotsalaisen ja Kymijoen säännöstelyn vaikutukset. Kyselytutkimus alueen vakinaisten ja lomasukkaiden kokemuksista ja odotuksista v. 1997. Suomen ympäristökeskus.
290. Tihlman, Tiina: Suomenlahden rannikkoalueiden kaavoitus Life 96 ympäristö-projekti. Uudenmaan ympäristökeskus.
291. Honkasalo, Antero: Kasvua vai kehitystä? Steady-state-talous ja kestävän kehityksen reunaehdot. Ympäristöministeriö.
292. Palmu, Jukka-Pekka: Moreenimuodostumien inventointi. Esitutkimus Pohjois-Uudenmaan ja Etelä-Hämeen alueella. Ympäristöministeriö.
293. Hudd, Richard & Kålx, Pia: Fiskyngelförekomst och fiskbestånd i Kyrö älvs mynning 1980 - 1997. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
294. Asuntoliittisten tukien kestävä kehittäminen. Ympäristöministeriö.
295. Lovio, Raimo: Suuntaviivoja ympäristöraportointiin. Suomen ympäristökeskus.
296. Saura, Matti & Saukkonen, Sari: Etelä-Päijänteen kuormitus ja veden laadun turvaaminen. Tutkimushankkeen loppuraportti. Pirkanmaan ympäristökeskus.
297. Myllymäki, Pauliina; Turtiainen, T; Salonen, L; Helanterä, A; Kärnä, J & Turunen, H: Radonin poisto porakaivovedestä. Suomen ympäristökeskus.
298. Teppo-Pärnä, Viri & Pärnä, Seppo: Piikkiön kulttuuriympäristö. Kotiseutukirja. Lounais-Suomen ympäristökeskus.
299. Euroopan yhteisön Natura 2000-verkoston Suomen ehdotuksen hyväksymisestä. Ympäristöministeriö.
300. Metsien suojelupinta-alat. Suojelupinta-alaprojektin loppuraportti. Ympäristöministeriö.
301. Hännikäinen, Outi-Kristiina: Kansainvälistyvä kaupunkiympäristö. Ympäristöministeriö.
302. Ympäristömelun tutkimus ja sen kehittäminen. Ympäristöministeriö.
303. Söderman, Guy; Leinonen, Reima; Lundsten, Karl-Erik & Tuominen-Roto, Liisa: Yöperhosseuranta 1993 - 1997. Suomen ympäristökeskus.
304. Ympäristönäkökohdat julkisissa hankinnoissa. Selvitys nykytilasta Suomessa. Ympäristöministeriö.
305. Etelämäki, Lauri: Vedenkäyttö Suomessa. Suomen ympäristökeskus.
306. Kontula, Tytti; Lehtomaa, Leena & Pykälä, Juha: Someron Rekiokilaakson maankäytön historia, kasvillisuus ja kasvisto. Suomen ympäristökeskus.
307. Räsänen, Milja: Entsyymiaktiivisuuksien mittaaminen maanäytteistä - esimerkkinä fosfodiesteri- ja arylsulfataasi. Suomen ympäristökeskus.
308. Sinisalmi, Tuomo (toim.): Päijänteen, Konnivesi-Ruotsalaisen ja Kymijoen säännöstelyjen kehittäminen. Säännöstelyn vaikutukset rantojen virkistyskäyttöön. Suomen ympäristökeskus.
309. Lanki, Eija: Jätteiden tartuntavaarallisuuden tulkintakriteerit. Ympäristöministeriö.
310. Silvola, Matti: Saastuneiden maa-alueiden priorisointimallien arviointi - HRS/SASSIT, AGAPE ja PRIORI. Pirkanmaan ympäristökeskus.
311. Laakso, Seppo & Loikkanen, Heikki A.: Asuntopoliittinen ja asumisen tukijärjestelmät. Taustaa asuntopoliittikan kehittämiseksi. Ympäristöministeriö.
312. Pietiläinen, Olli-Pekka: Typpi ja fosfori Pien-Saimaan, Nuorajärven, Nerkojärven ja Kemijärven kasviplanktonituotannon säätelijöinä. Suomen ympäristökeskus.
313. Pietiläinen, Olli-Pekka ja Räike, Antti: Typpi ja fosfori Suomen sisävesien minimiravinteina. Suomen ympäristökeskus.
314. Riekkola-Vanhanen, Marja: Finnish expert report on best available techniques in ferrochromium production. Suomen ympäristökeskus.
315. Riekkola-Vanhanen, Marja: Finnish expert report on best available techniques in zine production. Suomen ympäristökeskus.
316. Riekkola-Vanhanen, Marja: Finnish expert report on best available techniques in copper production and by-production of precious metals. Suomen ympäristökeskus.
317. Riekkola-Vanhanen, Marja: Finnish expert report on best available techniques in nickel production. Suomen ympäristökeskus.
318. Rantanen, Pirjo et.al.: Biologisen fosforin- ja typenpoiston tehokkuus, prosessiohjaus ja mikrobiologia. Suomen ympäristökeskus.
319. Pirinen, Auli & Salminen, Markku: Käytössä olevan asuintalon huoltokirja. Ympäristöministeriö.



**LUONTO JA  
LUONNONVARAT****Fluori ja sen poistaminen talousvedestä**

Eräillä Kaakkois- ja Lounais-Suomen pohjavesialueilla maaperästä liukenee veteen fluoridia terveydelle haitallisessa määrin. Liiallisen fluoridin poistamiseksi talousvedestä on joukko teknisiä menetelmiä, joista käänteisosmoosi lieene teknisestäloudellisesti edullisin menetelmä. Sen etuna ovat helppo automatisointi ja vähäinen kemikaalitarve. Toinen teknisesti soveltuva keino on aktivoituun alumiinioksidin perustuva menetelmä. Sen heikkoutena on jaksollinen toiminta: ioninvaihtojakso ja regenerointivaihe. Joissakin tapauksissa saostuskin saattaa olla käyttökelpoinen. Edullisin vaihtoehto olisi laimentaa fluoripitoinen vesi sellaisella vedellä, jossa ei ole fluoria.

Fluorin poisto aiheuttaa raakaveden fluoripitoisuudesta riippuen muutaman markan lisäkustannukset. Omakotitalouksissa saattaa pakatun veden käyttö tulla edullisimmaksi vaihtoehdoksi ruoanlaitossa; muussa vedenkäytössä fluoridi on merkityksetön.

Hampaitten ja luuston terveyden kannalta meidän oloissamme olisi suotavaa, että talousveden fluoridipitoisuus olisi noin 0,8 ... 1,2 mg/l.

ISBN 952-11-0511-9

ISSN 1238-7312

Oy EDITA Ab  
PL 800, 00043 EDITA, vaihde (09) 566 01  
ASIAKASPALVELU  
puh. (09) 566 0266, telefax (09) 566 0380  
EDITA-KIRJAKAUPAT HELSINGISSÄ  
Annankatu 44, puh. (09) 566 0566  
Eteläesplanadi 4, puh. (09) 662 801



9 789521 105111